

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maxence MEYER

Ancien élève de l'Ecole Polytechnique

1^{re} THÈSE. — *L'éther éthoxy-malonique utilisé comme élément de synthèse.*

2^e THÈSE. — *Contribution à l'étude des synthèses quinoléïques.*

soutenues le devant la Commission d'examen.

- 1 DEC 1937

M. C. FABRY..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS }
M. E. BLAISE } *Examineurs.*

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

—
1937



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maxence MEYER

Ancien élève de l'Ecole Polytechnique

1^{re} THÈSE. — *L'éther éthoxy-malonique utilisé comme élément de synthèse.*

2^e THÈSE — *Contribution à l'étude des synthèses quinoléïques.*

soutenues le

devant la Commission d'examen.

M. C. FABRY..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS }
M. E. BLAISE } *Examineurs.*

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

—
1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire. . . . M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires	{	H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	VESSIOT.
		A. FERNBACH.	AUGER.	PORTIER.
		Emile PICARD.	BLAISE.	MOLLIARD.
		Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	LAPICQUE.
		GUILLET.	LESPIEAU.	
		PÉCHARD.	MARCHIS.	

Professeurs

G. BERTRAND . . .	T	Chimie biologique.	ROBERT LÉVY . . .	T	Physiologie comparée.
M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN	T	Chimie générale.	HENRI VILLAT . . .	T	Mécanique des fluides et applications.
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	Ch. JACOB	T	Géologie.
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	P. PASCAL	T	Chimie minérale.
H. ABRAHAM . . .	T	Physique.	M. FRÉCHET	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	E. ESCLANGON . . .	T	Astronomie.
A. COTTON	T	Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY . .	T	Enseignement de Physique.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ . .	T	Zoologie.	PAUTHENIER . . .		Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE	T	Théories physiques.
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
M. GUICHARD . . .		Chimie minérale.	P. JOB		Chimie générale.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	LABROUSTE		Physique du globe.
P. WINTREBERT .	T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT		Zoologie.
L. BLARINGHEM .	T	Botanique.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
O. DUROSCQ . . .	T	Biologie maritime.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	COMBES	T	Physiologie végétale.
G. MAUGUIN . . .	T	Minéralogie.	GARNIER	T	Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY .	T	Pétrographie.	PÈRES		Mécanique théorique des fluides.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la géométrie.	LAUGIER	T	Physiologie générale.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT		Techn. aéronautique.
Eugène BLOCH . .	T	Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT		Physique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
E. DARMOIS . . .		Enseignement de Physique.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE . . .	T	Physique générale et Radioactivité.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	CRÖZE		Recherches physiques.
L. DUNOYER . . .		Optique appliquée.	DUPONT	T	Théories chimiques.
A. GUILLERMOND	T	Botanique.	LANQUINE		Géologie.
M. JAVILLIER . . .		Chimie biologique.	VALIRON		Mathématiques génér.
L. JOLEAUD		Paléontologie.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT		Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN		Théories physiques.
			VAVON		Chimie organique.
			G. DARMOIS		Calcul des probabil. et Physique-Mathémat.

Secrétaire. A. PACAUD.

Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.



SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE PREMIER. — Préparation des matières premières.

- 1^o Ethoxy-malonate d'éthyle et ses dérivés ;
- 2^o Dérivés halogénés.

CHAP. II. — Action de l'éther éthoxy-malonique sodé sur les dérivés halogénés.

- 1^o Condensation de l'éther-malonique sodé avec les dérivés monohalogénés des carbures ;
- 2^o Condensation de l'éther éthoxy-malonique sodé avec les dibromures ;
- 3^o Condensation de l'éther éthoxy-malonique sodé avec certains dérivés halogénés complexes.

CHAP. III. — Saponification et décarboxylation des éthers éthoxy-maloniques substitués.

- 1^o Éthoxyacides ;
- 2^o Diéthoxy diacides.

CHAP. IV. — Décomposition thermique des α éthoxyacides et préparation des aldéhydes.

CHAP. V. — Addition de l'éther éthoxy-malonique sodé sur une double liaison (oxyde de mésityle).

CONCLUSION,

L'éther éthoxy-malonique

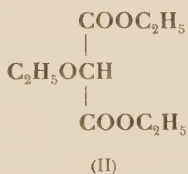
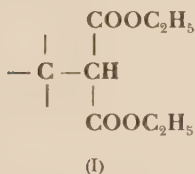
utilisé comme

élément de synthèse

INTRODUCTION

On sait la grande importance qu'ont, pour la synthèse organique, l'éther malonique et ses dérivés monosubstitués par des radicaux hydrocarbonés (formule I).

L'éther éthoxy-malonique de formule (II) a été préparé en 1898 par Wislicenus et Munzesheimer et n'a pas été étudié depuis. On voit que sa formule présente une grande analogie avec les éthers maloniques monosubstitués ordinaires, mais il en diffère cependant profondément parce



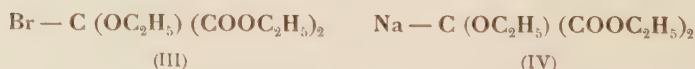
que le reste d'éther malonique est relié au substituant par une valence d'oxygène, tandis que cette liaison se fait par l'intermédiaire d'une valence de carbone dans les éthers de formule (I); de plus, l'éther éthoxy-malonique ne peut être obtenu par substitution directe comme les éthers de formule (I). La formule (II) contient encore un hydrogène qui doit être mobile, car il est relié à un carbone voisin de deux groupes CO, mais la présence du groupe OC_2H_5 pouvait avoir modifié le comportement de cet hydrogène. Il était donc intéressant de vérifier si l'éther éthoxy-malonique est susceptible de donner un dérivé sodé réagissant sur les dérivés halogénés des carbures avec formation d'éthers éthoxy-maloniques substitués. Cette vérification n'avait été faite que dans un cas tout à fait particulier par Wislicenus et Munzesheimer, qui ont préparé l'éther méthyl-éthoxy-malonique par action de l'iodure de méthyle sur l'éther éthoxy-malonique en présence d'éthylate de sodium.

D'autre part, les éthers de formule (I) et l'éther malonique ordinaire ne donnent pas uniquement des réactions de substitution; en effet, ils peuvent s'ajouter sur les doubles liaisons de certaines cétones éthyléniques, se combiner à l'urée pour donner des dérivés de l'acide barbiturique, se combiner aux aldéhydes avec élimination d'eau, etc... On pouvait donc se demander jusqu'à quel point l'éther éthoxy-malonique est susceptible de remplacer les éthers maloniques ordinaires dans toutes ces réactions.

On sait qu'il n'existe guère que deux méthodes générales pour introduire la fonction éthoxyle dans une molécule organique; la première consiste à faire réagir, en présence d'une base, le sulfate ou l'iodure d'éthyle sur une molécule contenant un hydroxyle; la seconde consiste à faire réagir l'éthylate de sodium sur une molécule contenant un halogène suffisamment mobile. Ces méthodes ne sont pas toujours applicables et on voit tout l'intérêt qu'il y avait à en chercher d'autres, utilisant l'éther éthoxy-malonique comme élément de base et permettant de construire des molécules nouvelles contenant le groupe OC_2H_5 .

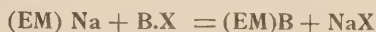
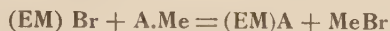
M. G. Darzens a donc entrepris ces recherches en collaboration avec moi et il m'a autorisé à les continuer.

L'éther éthoxy-malonique donnant un dérivé sodé (III) et un dérivé bromé (IV), il y a, à priori, deux procédés pour remplacer l'hydrogène restant par un reste orga-



nique; on peut, soit faire réagir le dérivé (III) sur un dérivé métallique quelconque (alcoolate, dérivé organo-métallique) de formule A.Me, soit faire réagir le dérivé (IV) sur un dérivé halogéné B.X quelconque (A et B

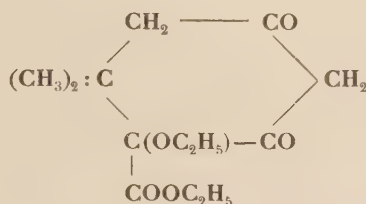
étant des restes organiques). Si on désigne par (EM) le reste $-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ les réactions s'écrivent :



Je donnerai plus loin des applications de ces deux réactions.

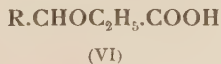
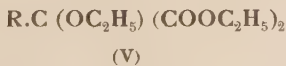
J'ai étudié, d'autre part, une réaction d'addition, celle de l'éther éthoxy-malonique sur l'oxyde de mésityle.

On obtient un dérivé de l'éthoxy-dimédone de formule :



De toutes ces réactions, la plus importante est celle qui permet d'obtenir des éthers éthoxy-maloniques substitués à partir du dérivé sodé (EM) Na.

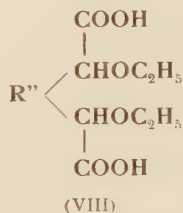
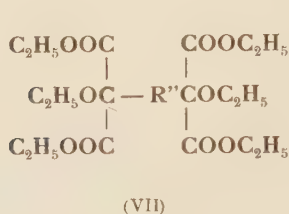
Par action de ce dérivé sur les dérivés monohalogénés des carbures, on obtient des éthers de formule (V), qui donnent, après saponification et décarboxylation, des α éthoxyacides de formule (VI), dans lesquels le radical R



peut appartenir à l'une des séries suivantes : saturée, aromatique, cyclique saturée, tétrahydronaphtalénique, naphtalénique.

On a ainsi une méthode très générale pour préparer les éthoxyacides que l'on ne peut atteindre par les autres méthodes connues que dans le cas où le radical R est un alcoyle saturé.

Par action de l'éthoxy-malonate d'éthyle sodé sur les dibromures de formule générale Br. R''. Br (où R'' est un radical divalent), on obtient de la même façon des éthers tétracarboniques et des $\alpha\alpha'$ diéthoxy-diacides de formules (VII) et (VIII) :



MM. G. Darzens et R. Lévy ont montré que les α éthoxyacides de la série grasse se décomposent par chauffage à une température convenable en aldéhyde, alcool éthylique et oxyde de carbone suivant la réaction :



Etant en possession d'une méthode de préparation des éthoxyacides, nous avons pu généraliser la précédente méthode de préparation des aldéhydes aux séries benzénique et hexahydrobenzénique dans un travail fait en collaboration avec M. Darzens. J'ai ensuite montré, dans des travaux que j'ai entrepris seul, que cette méthode s'applique encore dans les cas où R est acyclique éthylénique, naphthalénique et tétrahydronaphthalénique; c'est ainsi que j'ai pu préparer les trois nouveaux aldéhydes dont les formules suivent :

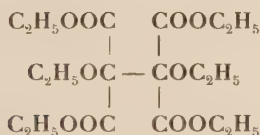


Enfin, elle s'applique aussi à la décomposition des

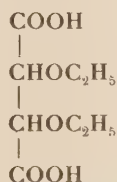
α' diéthoxy-diacides en dialdéhydes; dans ce cas, on n'obtient que des dials impurs et avec un faible rendement, ce qui s'explique facilement par le fait que ces dials sont fragiles et peu stables à la température à laquelle s'effectue la décomposition.

L'étude de quelques α butyloxy-acides semble prouver que la décomposition thermique des acides de formule générale $R.CHOR'.COOH$ en aldéhyde $RCHO$, alcool $R'OH$, et oxyde de carbone, se fait à température sensiblement constante et qu'elle ne dépend ni de R , ni de R' .

J'ai donné deux exemples de synthèses réalisées à l'aide de l'éther éthoxy-malonique bromé; par réaction sur l'éthylate de sodium, on obtient quantitativement l'acétal de l'éther mésoxalique ou éther diéthoxy-malonique de formule $(C_2H_5O)_2C(COOC_2H_5)_2$; l'éther éthoxy-malonique sodé réagit aussi sur l'éther éthoxy-malonique bromé pour donner un éther tétracarbonique (IX), puis par saponification et décarboxylation un dérivé de l'acide tartrique : l'acide diéthoxy-succinique de formule (X).



(IX)



(X)

Remarquons d'ailleurs que les acides (VIII) et (X) possèdent deux carbones asymétriques et qu'on les obtient sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères.

Ayant dû préparer pour ces travaux de grandes quantités d'éther éthoxy-malonique, j'en ai mis au point la préparation donnée par Wislicenus et ses collaborateurs et j'ai pu préciser les conditions exactes dans lesquelles il faut opérer pour obtenir de bons rendements. Les détails de cette préparation sont réunis au premier cha-

pitre; dans le deuxième chapitre, j'ai étudié toutes les condensations éthoxy-maloniques; le troisième chapitre contient la préparation des éthoxyacides par saponification et décarboxylation des éthers maloniques correspondants; le quatrième chapitre contient l'étude de la décomposition thermique des éthoxyacides et la préparation des aldéhydes; enfin, le dernier chapitre contient la description de la préparation de l'éthoxy-dimédone.

Tous ces travaux ont été exécutés au laboratoire de l'Ecole Polytechnique, sous la bienveillante direction de M. Darzens, professeur à l'Ecole.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des Matières premières

Je décrirai dans ce chapitre la préparation des matières premières que j'ai utilisées. La plupart d'entre elles sont déjà connues et je n'indiquerai leur préparation que lorsque le mode opératoire dont je me suis servi m'a donné plus de satisfaction que ceux qui sont décrits dans les travaux antérieurs.

Ces matières premières sont, d'une part, l'éthoxy-malonate d'éthyle, d'autre part, les dérivés halogénés que j'ai fait réagir sur l'éthoxy-malonate d'éthyle sodé. J'indique aussi, à la fin du chapitre, une préparation du butyloxy-malonate de butyle.

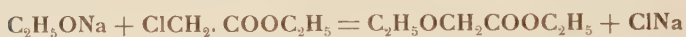
ÉTHOXY-MALONATE D'ÉTHYLE ET SES DÉRIVÉS

Cette préparation nécessite, au préalable, celle des éthers oxalique et éthoxyacétique que j'ai obtenus par les méthodes classiques.

1° *Oxalate d'éthyle*. — On se sert de l'acide oxalique du commerce qui cristallise avec deux molécules d'eau. 126 g. de cet acide sont séchés à l'étuve, de façon à en chasser l'eau de cristallisation. L'acide anhydre obtenu est mis dans un ballon d'un litre et on y ajoute 150 g. de toluène et 150 g. d'alcool. Le ballon est ensuite muni d'une grande colonne à distiller et on élimine l'eau provenant de l'éthérification en distillant le mélange ternaire azéotropique toluène-eau-alcool. Dans ces conditions,

la réaction évolue dans le sens de l'éthérification totale et on peut obtenir assez rapidement de grandes quantités d'oxalate d'éthyle. Le toluène est récupéré par un simple lavage à l'eau salée.

2° Ethoxyacétate d'éthyle. — Cette préparation se fait en deux phases; on prépare d'abord le chloracétate d'éthyle par éthérification de l'acide chloracétique, puis on fait réagir sur cet éther l'éthylate de sodium dissous dans l'alcool absolu. La réaction s'écrit :



Chloracétate d'éthyle. — On mélange 230 g. d'alcool (5 mol.) avec 300 g. de benzine dans un ballon de 3 litres à col large, puis on y ajoute successivement 100 g. d'acide sulfurique et 430 g. d'acide chloracétique (4,5 mol.). Le mélange est ensuite agité pendant 24 heures à la température ordinaire. Au bout de ce temps, l'éthérification est terminée et la préparation décante en deux couches; la couche benzénique contient tout l'éther chloracétique. Le rendement de la réaction est théorique.

Ethoxyacétate d'éthyle. — Cette préparation, théoriquement simple, est malaisée dans la pratique, si on veut obtenir de bons rendements, et cela en raison de la solubilité de l'éthoxyacétate d'éthyle dans l'eau. Si on ne prend pas certaines précautions, on peut perdre de grandes quantités d'éthoxyacétate d'éthyle dans les eaux de lavage de la préparation. Il faut donc faire le moins de lavages possible. Voici comment on peut y arriver :

La préparation étant faite sur deux molécules, on dissout 46 g. de sodium dans 500 g. d'alcool absolu. En chauffant la préparation à l'aide d'un bain d'huile, on distille 300 g. d'alcool et on les remplace par 300 g. d'alcool provenant d'une préparation précédente et contenant, comme on le verra, une petite quantité d'éthoxyacétate d'éthyle. Le ballon contenant la solution est alors muni d'un tube en V sur lequel on adapte un réfri-

gérant ascendant et une ampoule à brome dans laquelle on a versé 245 g. de chloracétate d'éthyle.

Le chloracétate est ensuite écoulé lentement dans la solution d'éthylate de sodium. L'alcool se met à bouillir sous l'action de la chaleur dégagée par la réaction et on règle le débit de l'éther chloracétique de façon que cette ébullition se maintienne jusqu'à la fin de la réaction. On termine en faisant bouillir à reflux et au bain d'huile pendant deux heures. On distille ensuite 300 g. d'alcool qui serviront pour une préparation suivante; cet alcool contient un peu d'éthoxyacétate d'éthyle, qui est entraîné par la distillation. On a finalement une bouillie qui contient un mélange d'environ 260 g. d'éthoxyacétate d'éthyle, 110 g. d'alcool et 117 g. de chlorure de sodium. On y ajoute quelques gouttes d'acide acétique et 400 g. d'eau, de façon à dissoudre exactement le chlorure de sodium; on a alors une solution saturée de sel marin qui dissout très peu d'éthoxyacétate et la préparation décante en deux couches.

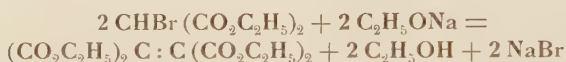
La couche supérieure contient l'éthoxyacétate d'éthyle, un peu d'alcool et un peu d'eau. La solution de chlorure de sodium contient un peu d'éthoxyacétate d'éthyle et un peu d'alcool. Elle est épuisée une fois à l'éther et la solution étherée est ajoutée à la première couche. Après séchage et fractionnement, on trouve de 225 à 235 g. d'éthoxyacétate d'éthyle pur, soit un rendement de 85 à 90 %. On voit que ce mode opératoire permet d'économiser l'alcool absolu, de diminuer le nombre des manipulations et d'obtenir en même temps un rendement satisfaisant.

Ether éthoxy-malonique. — Généralités. — Il a pour formule :



et il dérive de l'éther malonique par remplacement d'un hydrogène par le groupe OC_2H_5 ; or, l'éther malonique est facile à trouver dans le commerce; il semble donc que la méthode la plus simple pour préparer l'éthoxy-

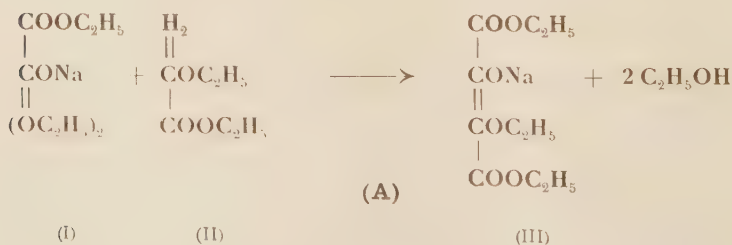
malonate d'éthyle, soit de faire réagir l'éthylate de sodium sur l'éther brom-malonique; cependant, contrairement à ce qu'on pourrait attendre, il ne se fait pas d'éthoxy-malonate d'éthyle par ce procédé et on a formation d'un éther éthylène-tétracarbonique suivant la réaction (Conrad et Guthzeit) (1) :



Il faut donc avoir recours à une autre méthode qui, comme on le verra, est beaucoup plus compliquée.

Cette méthode, qui a été indiquée pour la première fois par Wislicenus et ses collaborateurs, permet de préparer les éthers maloniques substitués qui sont inaccessibles par la synthèse malonique ordinaire et, en particulier, le phényl et l'éthoxy-malonate d'éthyle.

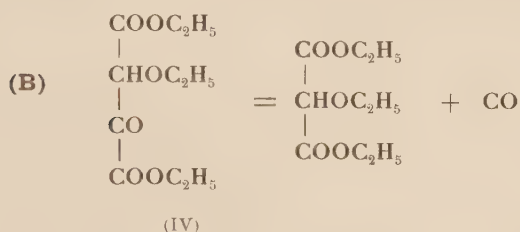
La préparation de l'éthoxy-malonate d'éthyle se fait en deux phases : on prépare, dans une première phase, le dérivé sodé de l'oxal-éthoxyacétate d'éthyle de formule (III) par condensation de l'oxalate de l'éthyle sur l'éthoxyacétate d'éthyle (II) en présence d'éthylate de sodium. Comme nous le verrons, ce n'est pas l'oxalate d'éthyle qui réagit, mais le dérivé de l'acide semi-orthoxalique (I) obtenu par addition d'une molécule d'éthylate de sodium et d'une molécule d'oxalate d'éthyle. Cette réaction, que je désignerai par (A), s'écrit :



Le dérivé sodé obtenu est décomposé par un acide et on a l'éther oxal-éthoxyacétique qui peut prendre la

forme énolique comme le dérivé sodé (III) ou la forme cétonique (IV).

Dans la seconde phase, cet éther est décomposé par simple chauffage en éthoxy-malonate d'éthyle et oxyde de carbone suivant la réaction (B) :



La réaction (A) a été étudiée par Wislicenus et Scheidt⁽²⁾ et la réaction (B) par Wislicenus et Munzsheimer⁽³⁾. Ces auteurs ont obtenu des rendements peu satisfaisants. Je décrirai d'abord rapidement les modes opératoires qu'ils ont employés, puis les modifications que j'y ai apportées.

Réaction (A). — Wislicenus et Scheidt décrivent ainsi la préparation de l'oxal-éthoxyacétate d'éthyle :

On prépare de l'éthylate exempt d'alcool avec 9 g. de sodium et, après l'avoir recouvert d'éther absolu, on y ajoute avec précaution 70 g. d'oxalate d'éthyle; la réaction est très vive, l'éther se met à bouillir et l'éthylate de sodium se dissout. Dans la solution limpide obtenue, on ajoute alors 51 g. d'éthoxyacétate d'éthyle et on abandonne la préparation pendant plusieurs jours à la température du laboratoire.

Pour la traiter, on dissout le dérivé sodé formé dans de l'eau distillée, opération qui a l'avantage d'éliminer tout de suite l'oxalate d'éthyle (insoluble dans l'eau) qui n'a pas réagi. Le dérivé sodé est ensuite décomposé par de l'acide chlorhydrique, puis on extrait l'éther cétonique par épuisement à l'éther. Il en reste toujours une certaine quantité dissoute dans l'eau, mais on peut l'en extraire,

à l'état de combinaison avec la semi-carbazide. On obtient finalement 50 g. d'éther oxal-éthoxyacétique.

Calculons le rendement obtenu à partir de l'éthoxy-acétate d'éthyle, car c'est la moins accessible des matières premières employées.

On a utilisé 0,39 mol. d'éthoxyacétate d'éthyle, 0,39 mol. de sodium, 0,49 mol. d'oxalate d'éthyle et on trouve 0,20 mol. d'oxal-éthoxy-acétate d'éthyle; le rendement est donc égal à 51 % de la théorie.

Réaction (B). — Wislicenus et Munzesheimer distillaient l'oxal-éthoxyacétate d'éthyle à la pression ordinaire; quand on opère de cette façon, il se fait une notable quantité de résines et le rendement final en éther éthoxy-malonique, à partir de l'éther éthoxyacétique, est de l'ordre de 40 à 45 %.

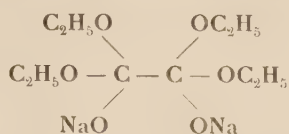
Etude de la réaction (A). Le faible rendement obtenu par Wislicenus et Scheidt est dû, d'une part, à ce que la réaction de condensation est incomplète et, d'autre part, à des pertes matérielles au cours du traitement de la préparation.

Le dérivé sodé de l'oxal-éthoxyacétate d'éthyle est très peu soluble dans l'eau; nous verrons plus loin qu'il faut 1.600 cm^3 d'eau distillée pour en dissoudre une molécule (254 g.); au contraire, l'éther oxal libéré par l'acide chlorhydrique est assez soluble dans la même quantité d'eau et il faudrait un grand nombre d'épuisements à l'éther pour l'en extraire complètement; on peut donc en perdre une certaine quantité dans les eaux de lavage. Pour remédier à cet inconvénient, on peut saturer les eaux de sel marin ou, mieux, se servir d'un appareil à épuisement continu.

Cependant, on constate que, même si on prend ces précautions, le rendement ne se relève pas sensiblement et il reste compris entre 60 et 65 %.

Il ne se fait pas de réaction secondaire, car on ne retrouve à la distillation qu'une très faible quantité de produits bouillant plus haut que l'éther oxal-éthoxyacétique. L'excès d'oxalate ajouté a d'ailleurs pour but de

prévenir la formation du dérivé de l'acide orthoxalique résultant de l'addition de deux molécules d'éthylate de sodium et d'une molécule d'oxalate d'éthyle de formule :



qui pourrait réagir sur deux molécules d'éthoxyacétate d'éthyle. D'ailleurs, si on opère avec soin, on retrouve intégralement les fractions d'oxalate d'éthyle et d'éthoxyacétate d'éthyle qui n'ont pas réagi. La condensation s'arrête donc et cela ne peut être dû qu'à l'apparition d'un des produits de la réaction. J'ai fait de nombreuses préparations et j'ai pu constater qu'on ne peut augmenter le rendement ni en modifiant la température à laquelle se fait la réaction, ni en changeant de solvant.

Le rendement croît avec le temps de contact, mais il tend vers une limite voisine de 60 % et on n'a pas intérêt à prolonger au delà de trois semaines la durée de ce contact.

La réaction doit être faite à froid. Si le solvant choisi est le toluène et qu'on essaye de chauffer jusqu'à l'ébullition, la préparation se colore, il se fait des résines et le rendement s'est beaucoup abaissé.

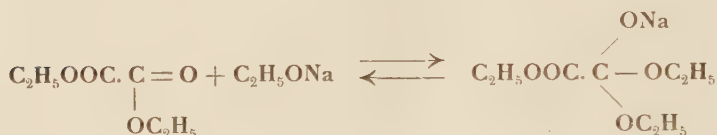
Enfin — et cette remarque est la plus importante — j'ai supposé que dans les expériences précédentes, l'éthylate de sodium employé était rigoureusement exempt d'alcool, faute de quoi les rendements s'abaissent encore. Il semble donc que quand la proportion d'alcool présent dans le milieu augmente, le rendement de la condensation diminue. J'ai pensé qu'en éliminant l'alcool qui se forme pendant la condensation, on pourrait peut-être augmenter le rendement de celle-ci. Cette hypothèse a été confirmée par l'expérience et c'est ainsi que j'ai pu obtenir des rendements qui peuvent atteindre 90 %.

La réaction est donc limitée par l'apparition de l'un des résultants et elle ressemble, par ce point, à une

réaction d'équilibre; elle en diffère parce qu'elle n'est pas réversible.

On peut donc expliquer ces faits de la façon suivante :

La réaction d'addition de l'éthylate de sodium sur l'oxalate d'éthyle est une réaction réversible qui s'écrit :



On sait, d'autre part, que l'éthylate semble avoir une grande affinité pour l'alcool avec lequel il donne un composé d'addition; en effet, quand on prépare de l'éthylate exempt d'alcool, il faut chauffer pendant deux heures dans le vide et à la température de 180° pour éliminer la dernière molécule d'alcool. On peut donc admettre qu'en présence d'alcool le dérivé de l'acide orthoxalique de formule (I) se dissocie en oxalate d'éthyle, qui n'est pas susceptible de se condenser sur l'éthoxyacétate d'éthyle et en éthylate de sodium qui se combine à l'alcool.

Cette interprétation peut sans doute s'étendre à toutes les condensations analogues à la condensation acétyl-acétique.

Etude de la réaction (B). — On peut réaliser la décomposition de l'éther oxal-éthoxyacétique par chauffage au bain d'huile et pendant trois heures à la température de 210°. On purifie ensuite l'éther éthoxy-malonique par une distillation sous pression réduite.

Cependant, si on opère de cette façon, on constate qu'il se forme une notable quantité de résines.

J'ai étudié cette décomposition de la façon suivante : Un ballon de 50 c^m.³ et qui contient 23,2 g. d'éther oxal. (1/10 mol.) est chauffé très progressivement à l'aide d'un bain d'huile; l'oxyde de carbone qui s'en dégage est recueilli dans une cloche graduée retournée sur l'eau et

la mesure de son volume permet de contrôler la réaction de décomposition.

Tant que la température du bain reste au-dessous de 125°, on ne constate aucun dégagement gazeux et, à cette température, de très petites bulles de gaz commencent à apparaître au sein du liquide; cependant, si on fixe la température à 125°, le dégagement gazeux cesse bientôt et le volume de gaz dégagé est négligeable.

On élève alors la température du bain jusqu'à 145°; le dégagement gazeux reprend puis s'arrête au bout d'un certain temps. En élevant ainsi progressivement la température du bain, on constate qu'à chaque température correspond un volume-limite de l'oxyde de carbone dégagé et il faut atteindre la température de 210° pour que la décomposition soit complète.

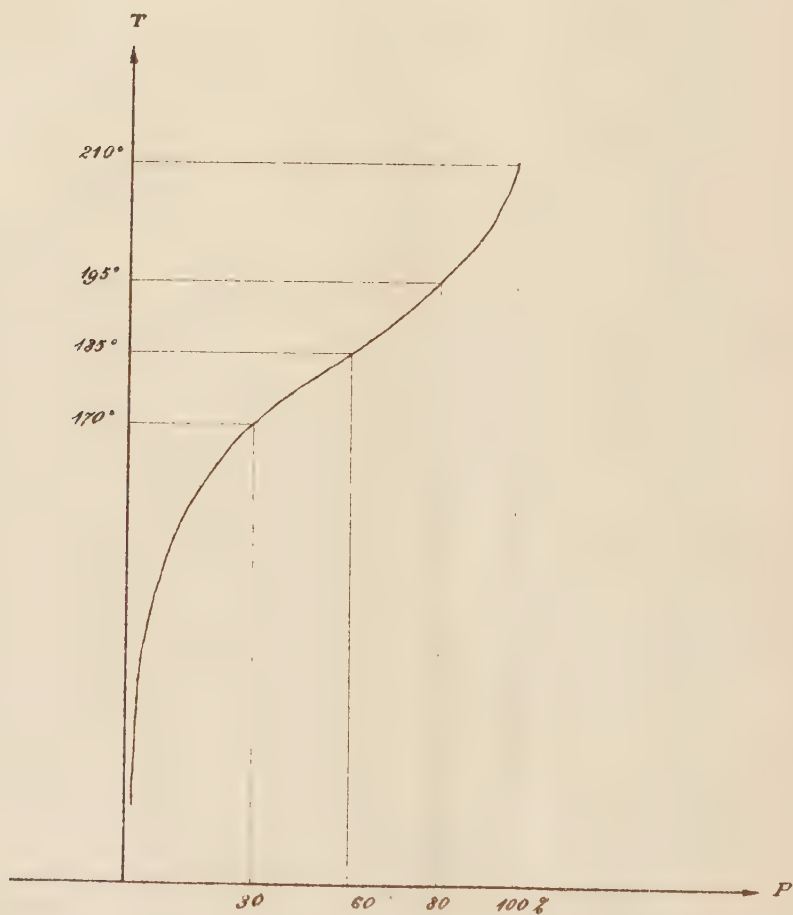
Il semble donc que la température de décomposition ne soit pas fixe, mais qu'elle soit fonction de la proportion d'éthoxy-malonate d'éthyle qui s'est formée.

On peut dire aussi qu'à un mélange contenant $(1-x)$ d'éther oxal-éthoxy-acétique et x d'éther éthoxy-malonique, correspond une température de décomposition commençante qui croît avec x . Voici, pour quelques températures, les volumes-limites d'oxyde de carbone dégagés et les proportions correspondantes d'éthoxy-malonate d'éthyle formé :

Température	CO	Proportion d'EM
—	—	—
125°	négligeable	0
170°	670 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$	30 %
185°	1.300 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$	60 %
195°	1.800 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$	80 %
210°	2.240 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$	100 %

On peut tracer une courbe qui donnera approximativement la valeur de la température de décomposition commençante d'un mélange d'éthers oxal-éthoxyacétique et éthoxy-malonique en fonction de la proportion du second dans le mélange. On voit que la température de

décomposition est d'autant plus basse que la proportion d'éther éthoxy-malonique est plus faible. Or, pour dimi-



T = Température de décomposition commençante.

P = Proportion d'éthoxy-malonate d'éthyle.

nuer la quantité de résines résultant de la décomposition, il faut que celle-ci se fasse à la température la plus basse possible. On a donc intérêt à distiller cet éther à mesure qu'il se forme. Pratiquement, on distille l'éther oxal sous

une pression d'environ 50 millimètres de mercure et à l'aide d'une bonne colonne. La décomposition se fait et l'éther éthoxy-malonique distille à 147°, tandis que l'éther oxal-éthoxyacétique reflue. L'éther malonique est purifié par une distillation sous pression réduite; on vérifie qu'il ne contient plus d'éther cétonique à l'aide d'une solution de chlorure ferrique.

Description d'une préparation d'oxal-éthoxyacétate d'éthyle.

— Je vais décrire une préparation faite à partir de deux molécules d'éthoxyacétate d'éthyle. J'ai choisi comme solvant le toluène de préférence à l'éther parce qu'il est plus facile à sécher et à récupérer; il présente, d'autre part, un avantage marqué sur l'éther quand on doit éliminer par distillation l'alcool formé au début de la condensation.

On prépare l'éthylate exempt d'alcool de la façon suivante :

Dans un ballon de 1500 cm^3 , on dissout 46 g. de sodium dans 800 g. d'alcool absolu; on distille au bain d'huile et à la pression ordinaire la plus grande partie de l'alcool. Quand l'éthylate commence à cristalliser, on fait le vide dans le ballon; l'alcool distille alors abondamment et l'éthylate cristallise complètement et gonfle jusqu'à remplir tout le ballon; il a pris la consistance d'une éponge et il est alors très facile à sécher. On élève progressivement la température jusqu'à 180° pour distiller l'alcool restant. L'opération dure environ deux heures. Quand elle est terminée, on laisse l'éthylate se refroidir dans le vide.

Quand l'éthylate est bien froid, on verse dans le ballon 1200 g. de toluène, puis, en refroidissant sous un courant d'eau, 320 g. d'éther oxalique, soit un excès de 10 % sur la théorie. L'éthylate se dissout et la préparation se présente alors sous la forme d'une solution limpide plus ou moins colorée. L'intensité de la coloration dépend du soin que l'on a apporté à la préparation de l'éthylate.

On ajoute à cette solution 264 g. d'éthoxyacétate d'éthyle et, après avoir bouché le ballon avec soin, on l'abandonne pendant deux semaines à la température du laboratoire. Au bout de ce temps, la préparation n'a pas sensiblement changé d'aspect, mais il y a quelquefois un peu de dérivé sodé de l'éther oxal-éthoxyacétique qui a précipité au fond du ballon.

Afin d'éliminer l'alcool formé (voir p. 13) on distille, sous une pression d'environ 150 millimètres de mercure, le mélange azéotropique toluène-eau-alcool. La distillation se fait au moyen d'une grande colonne pour éviter qu'une partie de l'éthoxyacétate d'éthyle ne soit entraîné. Les 350 g. de solvant qui passent en tête contiennent tout l'alcool. On les remplace par 200 g. de toluène absolu et on abandonne de nouveau la préparation pendant dix jours avant de la traiter.

Le traitement peut se faire selon deux procédés différents : le premier consiste à dissoudre le dérivé sodé dans l'eau, ce qui permet d'obtenir immédiatement l'éther oxal-éthoxyacétique exempt d'éther oxalique ; pour cela, on épuise successivement la solution toluénique avec les trois quantités d'eau distillée suivantes : $3000 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$, $250 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$, $100 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$. Ces $3350 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ sont nécessaires et suffisants pour dissoudre tout le dérivé sodé ; si on veut en employer une moindre quantité, on obtient des émulsions qui ne se défont plus. L'éther cétonique est libéré par l'adjonction de $200 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ d'acide chlorhydrique concentré. Pour faciliter sa décantation, les eaux sont saturées de sel marin ; elles sont ensuite épuisées six fois à l'éther.

Le second procédé est plus rapide. Il consiste à libérer tout de suite l'éther cétonique en ajoutant dans la solution toluénique : $180 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ de ClH , $25 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ d'acide acétique, $280 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ d'eau distillée.

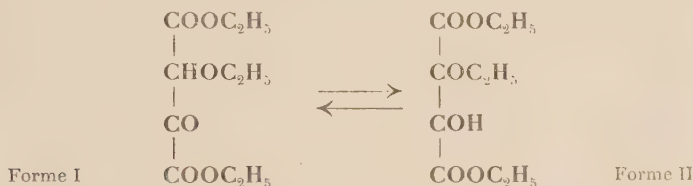
La quantité d'eau ajoutée sert à dissoudre exactement le chlorure de sodium, de façon à avoir une solution saturée de sel qui ne dissolve pas l'éther cétonique. La solution toluénique décantée est lavée deux fois avec

30 %³ d'eau distillée et les eaux réunies sont épuisées deux fois à l'éther.

La solution d'éther oxal-éthoxyacétique est fractionnée après séchage sur le sulfate de sodium anhydre.

On trouve de 390 à 420 g. d'éther oxal-éthoxyacétique, soit un rendement compris entre 82 et 88 %. Il bout à 110° sous 2 millimètres de mercure et on ne peut pas le distiller sous le vide de la trompe à eau sans le décomposer partiellement.

Fraîchement distillé, il a la couleur jaune d'or des corps qui possèdent deux groupes CO voisins (forme I). Abandonné à la température du laboratoire, sa couleur s'éclaircit et, au bout de quelques jours, il est presque incolore; comme les deux formes tautomères I et II sont possibles, on peut en déduire que l'équilibre évolue de



gauche à droite quand la température s'élève et que la forme II est seule stable à basse température.

L'éther éthoxy-malonique est ensuite obtenu par décomposition thermique. Il bout à 115° sous 16 millimètres. Mélangé à de l'ammoniaque, il donne, au bout de quelques heures, de gros cristaux d'amide de formule



qui fondent à 203° après recristallisation dans l'alcool.

A l'aide d'une solution d'hydrazine, on obtient de la même façon le dihydrazide fondant à 90° après recristallisation dans l'alcool méthylique.

Dérivés de l'éthoxy-malonate d'éthyle. L'éther éthoxy-malonique est utilisé dans les synthèses sous forme de dérivé sodé ou sous forme de dérivé bromé.

Ether brom-éthoxy-malonique. — Ce corps n'était pas connu. Il a pour formule :



On le prépare très facilement par action du brome sur l'éthoxy-malonate d'éthyle.

Sur un ballon à deux tubulures de 500 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$ sont ajustés, d'une part, une ampoule à brome ; d'autre part, un long tube par lequel s'évacuera l'acide bromhydrique formé. On met 204 g. d'éthoxy-malonate d'éthyle dans le ballon et 160 g. de brome dans l'ampoule. On verse ensuite goutte à goutte le brome dans le ballon. La réaction est amorcée au début par une trace de phosphore rouge et un léger chauffage. Elle se continue ensuite très régulièrement jusqu'à disparition complète du brome. Le produit de la réaction est ensuite lavé avec une solution de carbonate de sodium, puis à l'eau distillée. Après séchage et distillation, on obtient l'éther brom-éthoxy-malonique avec un bon rendement.

Dosage de brome :

Substance : 179,7 mg ; AgBr : 117 mg.

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br}$ Br : 28,26 %.

Trouvé Br : 27,66 %.

L'éther brom-éthoxy-malonique bout à 132° sous 15 millimètres ; il est incolore mais se colore en jaune à la lumière. Sa densité est supérieure à celle de l'eau. Son indice de réfraction à la température de 19° et pour la raie jaune du sodium est égal à 1,4578, alors que celui de l'éther éthoxy-malonique est égal à 1,4228 dans les mêmes conditions.

Il réagit très facilement sur l'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu pour donner l'acétal de l'éther mésoxalique $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ qui bout à 100° sous 2 millimètres et qui fond à 44°.

Cette réaction se fait même si facilement qu'elle se produit quand on fait réagir, en milieu alcoolique, l'éther

brom-éthoxy-malonique sur un dérivé sodé susceptible de se dissocier partiellement au contact de l'alcool. (V. p. 34).

Ethoxy-malonate d'éthyle sodé. $\text{NaC}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

— Toutes les condensations éthoxy-maloniques se feront à partir de l'éthoxy-malonate d'éthyle sodé que l'on obtient en faisant réagir l'éther éthoxy-malonique sur le sodium ou sur l'éthylate de sodium. Ce dérivé est peu soluble dans les solvants organiques; cependant, l'alcool le dissout plus facilement que le toluène ou le benzène. Le meilleur solvant est un mélange en parties égales d'alcool et de toluène absolus; 1000 g. de ce solvant dissolvent à peu près complètement une molécule d'éther éthoxy-malonique sodé.

J'ai employé l'éthoxy-malonate d'éthyle sodé : 1° en suspension dans le toluène sec; 2° en suspension dans un mélange contenant neuf parties de toluène pour une partie d'alcool; 3° partiellement dissous dans un mélange en parties égales de toluène et d'alcool.

Pour l'avoir sous la première ou la seconde forme, on opère de la façon suivante :

Dans un mélange constitué par 800 g. de toluène et 100 g. d'alcool, on dissout 23 g. de sodium préalablement pulvérisé. On chauffe à reflux, au bain d'huile, pour faire disparaître les dernières traces de sodium, puis on y ajoute 204 g. (1 mol.) d'éthoxy-malonate d'éthyle. Le dérivé sodé précipite alors sous forme d'une masse gélatineuse plus ou moins colorée. Pour faire une condensation éthoxy-malonique, il suffira d'ajouter une molécule de dérivé bromé dans cette préparation. Si on tient à ce que le solvant soit exempt d'alcool, on en distille une partie à l'aide d'une bonne colonne jusqu'à ce que le point d'ébullition atteigne 110°. Cette distillation doit être faite au bain d'huile et en agitant de temps en temps la préparation pour éviter que le dérivé sodé ne s'agglomère ou ne se colle aux parois du ballon.

Si on veut avoir l'éthoxy-malonate d'éthyle sodé sous la troisième forme, il suffit de dissoudre 23 g. de sodium

dans un mélange constitué par 400 g. d'alcool et 400 g. de toluène.

Préparation du butyloxy-malonate de butyle normal. — J'ai préparé une petite quantité de butyloxy-malonate de butyle : $\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$, par condensation de l'oxalate de butyle sur le butyloxy-acétate de butyle. Cet éther devait me servir, comme on le verra plus loin, à préparer des α butyloxyacides de formule $\text{R}.\text{CHOC}_4\text{H}_9.\text{COOH}$.

Après avoir dissous 23 g. de sodium dans 500 g. d'alcool butylique anhydre, on ajoute successivement dans la solution obtenue 230 g. d'oxalate de butyle et 188 g. de butyloxyacétate de butyle. La préparation a été traitée après avoir été laissée pendant deux mois à la température du laboratoire. On obtient 170 g. d'éther cétonique : $\text{COOC}_4\text{H}_9.\text{CHOC}_4\text{H}_9.\text{CO}.\text{COOC}_4\text{H}_9$, qui distille à 160° sous une pression de 6 millimètres en se décomposant partiellement. Sa décomposition en oxyde de carbone et éther butyloxy-malonique présente les mêmes particularités que celle de l'oxal-éthoxyacétate d'éthyle.

Le butyloxy-malonate de butyle bout à 130° sous une pression de 2 millimètres et à 174° sous 22 millimètres.

Le rendement calculé à partir de la quantité d'éther butyloxy-acétique employée est de 50 %.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

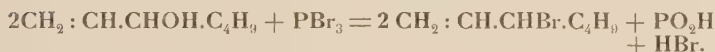
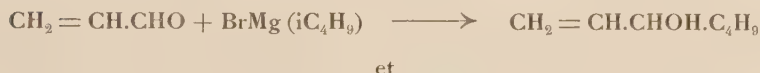
Les dérivés halogénés que j'ai fait réagir sur l'éther éthoxy-malonique sodé sont les suivants :

Bromure d'éthyle.	Chlorure de cuminyle.
Bromure de lauryle.	Bromure de cyclohexyle.
Bromure d'allyle.	Chlorure de méthylnaphtyle.
Chlorure d'undécényle.	Tétraline chlorométhylée.
Bromure d'isobutylallyle.	
Chlorure de benzyle.	1-3 Dibrompropane.
Bromure de phényléthyle.	1-4 Dibrombutane.
Bromure de phénylpropyle.	1-10 Dibromdécane.
Bromure de cinnamyle.	Para dibromxylène.

Parmi tous ces dérivés halogénés le chlorure d'undécényle était le seul qui ne fût pas connu.

A l'exception du bromure d'isobutylallyle et du para-dibromxylène, tous les bromures et les dibromures ont été préparés par action de l'acide bromhydrique gazeux sur les alcools ou les glycols correspondants. L'acide bromhydrique était obtenu en combinant directement le brome avec l'hydrogène en présence de charbon actif.

La préparation du bromure d'isobutylallyle a été indiquée par M. Bouis (⁴). On l'obtient en faisant réagir le tribromure de phosphore sur l'isobutylvinylcarbinol, qui est lui-même obtenu par action du bromure d'isobutylmagnésium sur l'acroléine. Les réactions s'écrivent :



La seconde réaction se fait en présence de pyridine pour neutraliser l'acide bromhydrique formé et on sait que, dans le cas des vinylcarbinols, on a une transposition moléculaire et on obtient finalement le bromure de formule :



En faisant réagir le brome sur le paraxylène bouillant, on obtient un mélange de bromures de xyle et de xylène :



Cette préparation a été indiquée pour la première fois par Grimaux (⁵) et reprise par Atkinson et Thorpe (⁶).

Les chlorures de cuminyle et les dérivés chlorométhyléniques de la naphthaline et de la tétraline ont été obtenus par la méthode de Blanc par action de l'acide chlorhydrique sec sur mélange de trioxyméthylène et du carbure correspondant.

La préparation du chlorométhylate de la tétraline de formule (a) a été mise au point par M. Barbot (7).



On sait que la méthode de Blanc s'applique très mal dans le cas de la naphthaline, mais M. Darzens a mis au point une méthode permettant d'obtenir, avec un rendement satisfaisant, le chlorométhylate de la naphthaline de formule (b).

Préparation du chlorure d'undécényle. — Je l'ai préparé selon la méthode indiquée par M. Darzens (8) qui consiste à faire réagir le chlorure de thionyle sur un alcool en présence d'une base tertiaire. J'ai obtenu l'alcool undécylénique en réduisant l'undécylénate d'éthyle par le sodium et l'alcool amylique.

On opère de la façon suivante :

Dans un mélange constitué par 85 g. d'alcool et 65 g. de diméthylaniline, on ajoute goutte à goutte 62 g. de chlorure de thionyle, en ayant soin de refroidir dans la glace le ballon qui contient la préparation, de telle sorte que la température ne dépasse jamais 30°. Quand l'opération est terminée, on met la préparation au bain d'huile à la température de 140° et pendant trois heures. Après refroidissement, lavage et distillation fractionnée, on trouve 76 g. d'un corps bouillant à 120° sous 15 millimètres avec un rendement de 80 %. Il se sépare facilement de l'alcool qui n'a pas réagi et qui bout à 132°-133° sous 15 millimètres.

Dosage de chlore :

Substance : 177 mg ; AgCl : 129 mg
 Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}$; Cl : 18,61 %
 Trouvé Cl : 18,22 %.

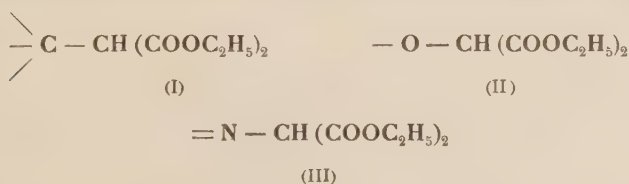
CHAPITRE II

Action de l'éther éthoxy-malonique sodé sur les dérivés halogénés

On sait que les éthers maloniques monosubstitués par des radicaux hydrocarbonés, de formule (I), donnent des dérivés sodés qui réagissent sur les dérivés halogénés des carbures avec formation d'éthers maloniques disubstitués.

Les éthers éthoxy-malonique et amino-malonique sont aussi des éthers maloniques monosubstitués qui contiennent un hydrogène fixé sur un carbone compris entre deux groupes CO (formules II et III); ils doivent donc, théoriquement, donner des dérivés sodés pouvant réagir sur les dérivés halogénés pour donner des éthers éthoxy-malonique et amino-malonique substitués.

Ils ont cependant une constitution différente de celle des éthers de formule I et leurs préparations sont aussi



très différentes de celles des éthers substitués par des radicaux hydrocarbonés. Cependant, M. Cerchez ⁽⁹⁾ a montré que l'on peut obtenir des éthers amino-malo-

niques substitués par la synthèse malonique ordinaire. Cette propriété a aussi été démontrée, mais dans un seul cas, pour l'éther éthoxy-malonique, par Wislicenus et Munzesheimer (³), qui ont préparé l'éther méthyl éthoxy-malonique en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'éther éthoxy-malonique en présence d'éthylate de sodium.

Je montrerai, dans ce chapitre, que cette réaction est tout à fait générale et qu'elle s'applique quel que soit le radical R. Elle s'écrit :



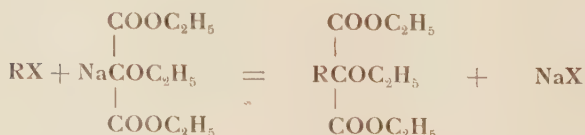
où R est remplacé par C_2H_5 et R' est un radical hydrocarboné quelconque. J'ai aussi étudié quelques cas où $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ et j'ai montré que R' pouvait aussi être un reste complexe contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Ce chapitre sera divisé en trois parties dans lesquelles j'étudierai l'action de l'éther éthoxy-malonique sodé sur :

- 1° et 2° Les dérivés mono et dihalogénés des carbures ;
- 3° Certains dérivés halogénés contenant d'autres fonctions.

CONDENSATION DE L'ÉTHER-MALONIQUE SODÉ AVEC LES DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DES CARBURES

La réaction s'écrit :



Le groupe RX remplace l'un des dérivés monohalogénés dont la liste se trouve à la page 22.

Les éthers éthoxy-maloniques substitués obtenus sont

des liquides plus ou moins visqueux dont les poids moléculaires sont compris entre 220 et 450. Aucun d'eux n'a cristallisé. Le rendement de la réaction est, en général, de l'ordre de 75 % ou 80 %, mais, dans quelques cas particuliers, il peut être très inférieur ou supérieur à ce taux. Expérimentalement, toutes ces condensations se réalisent de la façon suivante :

On prépare une molécule de dérivé sodé comme il est indiqué à la page 21. Le solvant choisi est, en général, du toluène contenant 10 % d'alcool absolu. On y ajoute une molécule de dérivé halogéné et on fait bouillir la préparation pendant trois heures au réfrigérant ascendant. On termine en chassant l'alcool, ce qui élève la température jusqu'à 110°.

Si le bromure bout trop bas (bromure d'éthyle) ou s'il est trop fragile (bromure de cyclohexyle ou d'undécényle), on a intérêt à opérer à basse température. On utilise alors comme solvant un mélange en parties égales de toluène et d'alcool. On laisse alors quinze jours en contact à la température ordinaire, puis on fait bouillir pendant trois heures à reflux. Dans les deux cas, les préparations peuvent être très colorées, mais cette coloration, qui dépend du soin que l'on a apporté à l'élaboration du dérivé sodé, n'a pas, en général, d'influence sur les rendements.

Après refroidissement, la préparation est rendue acide par un peu d'acide acétique, puis elle est lavée successivement à l'eau distillée, puis avec une solution de carbonate de sodium, puis de nouveau à l'eau distillée. Elle est ensuite séchée sur le sulfate de sodium anhydre puis soumise à la distillation fractionnée. Après avoir distillé le solvant, on retrouve, en général, du dérivé halogéné qui n'a pas réagi, de l'éther éthoxy-malonique, de l'éther éthoxy-malonique substitué.

Dans presque tous les cas étudiés, la différence des points d'ébullition de ces deux éthers est suffisante pour que le second puisse être obtenu très pur par une seule distillation.

Résultats obtenus. — Les rendements et les points d'ébullition des éthers éthoxy-maloniques substitués obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous.

ETHERS ÉTHOXY-MALONIQUES SUBSTITUÉS

Radical R	Point d'ébullition	Rt
C_2H_5 (éthyle).	$E_{11} = 114^{\circ}$.	80 %.
$C_{10}H_{21}$ (diméthylloctyle sec.)	$E_3 = 156^{\circ}$ - 158° .	18 %.
$C_{12}H_{25}$ (lauryle).	$E_6 = 196^{\circ}$ - 197° .	80 %.
C_3H_7 (allyle).	$E_{15} = 139^{\circ}$ - 140° .	90 %.
C_4H_9 . $CH : CH$. CH_2 (isobutylallyle).	$E_4 = 145^{\circ}$.	90 %.
$CH_2 : CH$. $(CH_2)_9$ (undécényle).	$E_3 = 150^{\circ}$.	20 %.
C_6H_5 . CH_2 (benzyle).	$E_6 = 162^{\circ}$.	75 %.
C_6H_5 . CH_2 (phényléthyle).	$E_3 = 175^{\circ}$.	83 %.
C_6H_5 . $(CH_2)_3$ (phénylpropyle).	$E_4 = 183^{\circ}$.	80 %.
iC_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 (cuminylo).	$E_4 = 166^{\circ}$.	75 %.
C_6H_4 . $CH : CH$. CH_2 (cinnamyle).	$E_4 = 183^{\circ}$.	95 %.
C_6H_{11} (cyclohexyle).	$E_4 = 139^{\circ}$ - 140° .	40 %.
$C_{10}H_7$. CH_2 (méthylnaphtyle).	$E_3 = 172^{\circ}$.	65 %.
$C_{10}H_{11}$. CH_2 (tétrahydro-méthylnaphtyle).	$E_3 = 174^{\circ}$.	65 %.

Pour tous les dérivés halogénés primaires obtenus les rendements obtenus sont comparables; il y a cependant des exceptions. C'est ainsi que, dans les mêmes conditions, le chlorure de benzyle se condense moins facilement que les bromures de phényléthyle et de phénylpropyle. Pour le chlorure, on n'obtient de résultats satisfaisants que si la réaction est réalisée à 110° , c'est-à-dire dans le toluène exempt d'alcool.

D'autre part, on remarquera que la présence d'une double liaison en $\beta\gamma$ dans le dérivé halogéné favorise beaucoup la condensation; en effet, dans les cas du bromure d'allyle ou d'isobutylallyle, la réaction est très vive et les rendements sont excellents. Il semble, au contraire, que la double liaison en position 10-11 ne favorise pas la condensation (cas du chlorure d'undécényle). Dans ce cas, comme dans celui des bromures secondaires, il faut faire la réaction à froid.

Condensations avec l'éther butyloxy-malonique. — J'ai condensé l'éther butyloxy-malonique avec les bromures d'allyle, de phényléthyle et de cinnamyle. Le dérivé sodé s'obtient en faisant réagir l'éther sur le sodium pulvérisé dans le toluène bouillant. On fait bouillir la préparation à reflux jusqu'à ce que le toluène ait entièrement disparu; l'opération dure environ une heure.

Ce dérivé sodé réagit sur les dérivés halogénés des carbures de la même façon que l'éthoxy-malonate d'éthyle sodé et les rendements obtenus sont du même ordre.

Voici, dans les trois cas que j'ai étudiés, les points d'ébullition et les rendements correspondants :

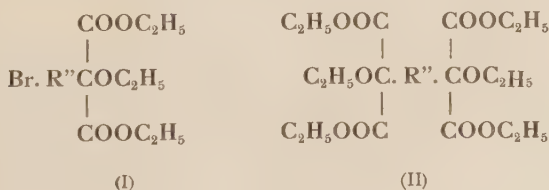
$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOC}_4\text{H}_9 (\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$E_{15} = 158^0$	75 %
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COC}_4\text{H}_9 (\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$E_{3,15} = 172^0$	63 %
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COC}_4\text{H}_9 (\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$E_{3,5} = 174^0$	80 %

CONDENSATION DE L'ÉTHÉR ÉTHOXY-MALONIQUE SODÉ AVEC LES DIBROMURES

Les dérivés dihalogénés étudiés sont :

Le 1-3 dibrombutane	$\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Br}.$
Le 1-4 dibrompropane	$\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Br}.$
Le 1-10 dibromdécane	$\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{Br}.$
Le para-dibromxylène	$\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}.$

Si on fait agir l'un quelconque de ces dibromures sur l'éthoxy-malonate d'éthyle, deux réactions peuvent se produire : la condensation peut se faire, soit avec 1 mol. d'éthoxy-malonate, en donnant le diéther (I), soit avec 2 mol., en donnant le tétraéther (II) :



Théoriquement, on peut admettre que si on fait réagir une molécule de dibromure sur une molécule de dérivé sodé, on obtient uniquement le diéther (I); de même, on peut admettre qu'en faisant réagir une molécule de dibromure sur deux molécules de dérivé sodé, on obtient seulement le tétra-éther (II); en réalité, les choses se passent différemment et, quelles que soient les proportions relatives de dibromure et d'éthoxy-malonate d'éthyle sodé employées, on retrouve après traitement du produit de la réaction les éthers (I) et (II) à côté de matière n'ayant pas réagi.

Expérimentalement, on opère de la même façon que pour la préparation des éthers éthoxy-maloniques monosubstitués; on prend comme solvant, soit du toluène à 10 % d'alcool, soit du toluène pur.

Résultats obtenus. — I. DIBROMPROPANE. — J'ai fait deux expériences ayant pour but de préparer successivement le diéther (I) et le tétra-éther (II).

Première opération. — Pour obtenir l'éther (I), il faut mettre un excès de dibromure par rapport à la théorie. J'ai utilisé les proportions suivantes :

Ethoxy-malonate d'éthyle sodé :	226 g. (1 mol.)
Dibrompropane :	250 g. (1,25 mol.)

Le solvant étant constitué par un mélange de toluène et d'alcool, on chauffe la préparation pendant trois jours à 50°, puis on la fait bouillir à reflux pendant trois heures. Après traitement et distillation fractionnée, on trouve :

85 g. de dibromure qui n'a pas réagi;
de l'éther éthoxy-malonique;
103 g. d'un corps bouillant à 130° sous une pression de 2 millimètres de mercure;
68 g. d'un corps visqueux bouillant à 170° sous 2 millimètres.

On constate que le corps bouillant à 130° contient du brome.

Un dosage donne les chiffres suivants :

Substance : 203 mg.; AgBr : 115,5 mg; Br : 49,3 mg, ce qui correspond à 24,29 % de brome.

Or, la formule $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{COC}_2\text{H}_5(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ou $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Br}$ correspond à 24,61 % de brome.

Le corps bouillant à 130° est donc le diéther bromé. Sa formule sera démontrée, d'autre part, par le fait qu'il peut réagir sur l'éther éthoxy-malonique sodé pour donner le corps bouillant à 170°, qui est évidemment l'éther tétra-carbonique de formule (II) qui prend naissance, quoique la réaction se fasse en présence d'un excès de dibromure.

Deuxième opération. — Solvant : toluène exempt d'alcool.

Ethoxy-malonate d'éthyle sodé : 552 g. (2,2 mol.)

Dibromopropane : 202 g. (1 mol.)

Après 24 heures de contact à froid, on fait bouillir la préparation à reflux et au bain d'huile pendant 3 heures. Le fractionnement donne 65 g. d'éther (I) et 315 g. d'éther (II), soit un rendement de 75 %, à côté d'un peu de matière qui n'a pas réagi.

II. DIBROMBUTANE. — Solvant : toluène 450 g.; alcool absolu 350 g.

Ethoxy-malonate d'éthyle sodé : 195 g. (0,86 mol.)

Dibrombutane : 82 g. (0,38 mol.)

On trouve, après traitement et distillation, 29 g. de diéther bromé bouillant à 129° sous 2,5 mm, soit un rendement de 20 % par rapport au bromure employé et 130 g. d'éther tétracarbonique bouillant à 174°-175° sous 3 mm, soit un rendement de 74 %.

On voit que, dans ce cas, le rendement en éther tétracarbonique est meilleur et que la fraction de dibromure qui n'a pas réagi est réduite à 16 %.

III. DIBROMDÉCANÉ. $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{Br}$. — On fait réagir dans le toluène à l'ébullition et pendant 24 heures le mélange suivant :

Ethoxy-malonate d'éthyle sodé : 225 g. (1,1 mol.)

Bromure de décaméthylène : 150 g. (0,5 mol.)

Les produits de condensation obtenus ont des points d'ébullition très élevés, mais on peut néanmoins les distiller sans décomposition notable dans un bon vide. On sépare par fractionnement les produits suivants :

— 90 g. d'un corps bouillant à 185° sous 2 mm et contenant du brome. C'est le diéther bromé que l'on obtient avec un rendement de 40 % ;

— 140 g. d'un corps bouillant à 222° sous 2 mm et ne contenant pas de brome. C'est l'éther tétracarbonique qui est donc obtenu avec un rendement de 50 %.

Il restait dans le ballon 30 g. de résidus indistillables.

IV. PARA-DIBROM-XYLÈNE. $\text{BrCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. — La condensation était faite dans le toluène à 10 % d'alcool.

Ether éthoxy-malonique : 480 g. (2,42 mol.)

Dibrom-xylylène : 280 g. (1,1 mol.)

On ne trouve, cette fois, qu'une petite quantité de diéther bromé et le rendement en éther tétracarbonique est meilleur que dans les cas précédents ; il atteint cette fois 86 % de la théorie. Le diéther bout à 170° sous 3 mm, l'éther tétracarbonique bout à 218° - 220° sous la même pression ; il cristallise et fond à $70^\circ 2$.

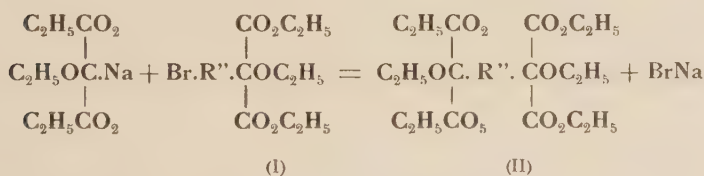
En résumé, on voit que la condensation des dibromures et de l'éther éthoxy-malonique ne permet pas d'obtenir uniquement l'un des deux éthers di ou tétracarbonique ; on les obtient simultanément et la proportion de chacun d'eux dépend des proportions relatives de dibromure et d'éthoxy-malonate d'éthyle.

J'ai réuni dans le tableau suivant les points d'ébullition des différents éthers obtenus.

Radical divalent	Diéther (I)	Tétraéther (II)
$-(CH_2)_3-$	$E_3 = 130^0$	$E_2 = 170^0.$
$-(CH_2)_4-$	$E_{2,5} = 129^0$	$E_3 = 174^0-175^0.$
$-(CH_2)_{10}-$	$E_2 = 185^0$	$E_2 = 222^0.$
$-CH_2C_6H_4CH_2-$	$E_3 = 170^0$	$E_3 = 218^0-220^0.$ $F = 70^0 2.$

CONDENSATION DE L'ÉTHER ÉTHOXY-MALONIQUE SODÉ AVEC CERTAINS DÉRIVÉS HALOGÉNÉS COMPLEXES

Nous venons de voir que lorsqu'on fait réagir l'éthoxy-malonate d'éthyle sodé sur les dibromures, on obtient des diéthers bromés (I). Ces diéthers sont susceptibles de réagir de nouveau sur l'éther éthoxy-malonique pour donner des éthers tétracarboniques (II). La réaction s'écrit :



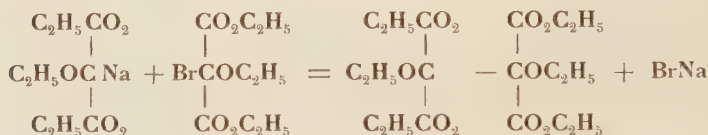
Le mode opératoire est le même que celui qui a été indiqué pour les dérivés monohalogénés des carbures. Le rendement de la réaction est compris entre 60 et 80 %.

Comme je l'ai déjà fait remarquer, cette réaction justifie les formules attribuées aux éthers (I) et (II).

Je vais maintenant décrire un peu plus longuement une réaction analogue à la précédente : la condensation de l'éther éthoxy-malonique bromé sur l'éther éthoxy-malonique sodé.

Préparation de l'éther diétoxy-éthane-tétracarbonique. —

L'éther éthoxy-malonique bromé réagit sur l'éther éthoxy-malonique sodé pour donner un éther tétracarbonique avec élimination de bromure de sodium. La réaction s'écrit :



J'ai indiqué au premier chapitre la préparation du dérivé bromé de l'éther éthoxy-malonique. Comme je l'ai dit, ce dérivé réagit très rapidement sur l'éthylate de sodium pour donner l'acétal de l'éther mésoxalique. Comme le dérivé sodé se dissocie partiellement en présence d'alcool, la condensation avec le dérivé bromé doit se faire dans le toluène exempt d'alcool, sans quoi il se fait une petite quantité d'éther diéthoxyacétique. Dans une molécule de dérivé sodé en suspension dans le toluène anhydre, on ajoute une molécule de dérivé bromé et on fait bouillir la préparation pendant 12 heures à reflux. L'éther tétracarbonique obtenu bout à 154° sous un millimètre. Le rendement est de 90 %. Il est très visqueux et ne cristallise pas.

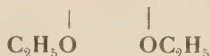
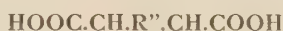
CHAPITRE III

Saponification et décarboxylation des éthers éthoxy-maloniques substitués

J'étudierai, dans ce chapitre, les éthoxyacides et les diéthoxy-diacides de formules :



(I)



(II)

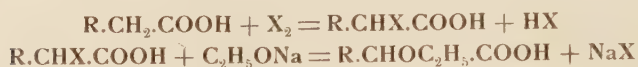
obtenus par saponification et décarboxylation des éthers maloniques et dimaloniques dont j'ai décrit la préparation dans le chapitre précédent.

ÉTHOXYACIDES

On connaît un grand nombre d' α éthoxyacides (I). On peut les considérer comme de l'acide acétique dans lequel deux des hydrogènes en α ont été respectivement remplacés par R et OC_2H_5 . Il y a donc théoriquement deux méthodes pour les préparer, suivant que l'on réalise en premier lieu l'une ou l'autre de ces substitutions.

La première méthode et la plus connue consiste à faire apparaître le groupe $-\text{OC}_2\text{H}_5$ dans un acide de formule $\text{R.CH}_2\text{COOH}$. Pour cela, on prépare d'abord l'acide α halogéné que l'on obtient en soumettant l'acide à l'action d'un

halogène. On passe ensuite à l' α éthoxyacide par l'action de l'éthylate de sodium. Les réactions s'écrivent :



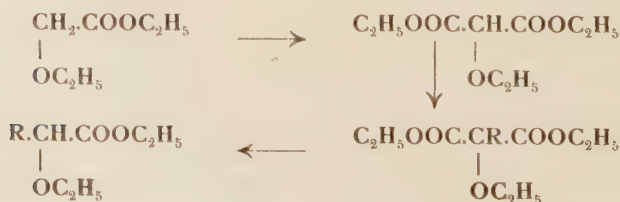
Cette méthode est caractérisée par le fait que le squelette carboné de la molécule ne change pas. On voit qu'elle ne peut s'appliquer que dans le cas où l'halogène ne réagit pas sur le radical R avant de substituer l'hydrogène en α : Pratiquement elle ne s'applique que quand le radical R est un alcoyle saturé.

MM. Blaise et Picard⁽¹⁰⁾ ont indiqué une méthode qui diffère essentiellement de la précédente parce qu'elle consiste à remplacer un hydrogène par le radical R dans l'acide éthoxyacétique. Pour cela on fait agir les dérivés organo-métalliques mixtes sur l'éther chlor-éthoxyacétique (I) :



Cette méthode est très élégante parce qu'elle permet de passer de l'iodure d'un carbure en C_n à un α éthoxyacide en C_{n+2} , mais elle a l'inconvénient d'être peu accessible, les matières premières étant difficiles à préparer.

Les deux méthodes que je viens d'exposer ne sont donc pas générales ; au contraire, celle qui consiste à partir d'un éther éthoxy-malonique peut s'appliquer quel que soit le radical R. Elle revient aussi, en dernière analyse, à remplacer l'un des hydrogènes de l'acide éthoxyacétique par le radical R, après avoir mobilisé cet hydrogène par l'introduction dans la molécule d'un groupe électro-négatif, ce qui s'écrit schématiquement :



Pour que cette méthode s'applique, il suffit qu'on puisse préparer l'éther éthoxy-malonique correspondant ; or, nous avons vu que les condensations éthoxy-maloniques se font en général avec des rendements satisfaisants.

Ce paragraphe se divisera en deux parties : dans la première, je décrirai la saponification des éthers éthoxy-maloniques et les acides maloniques qui en dérivent ; dans la seconde, je décrirai les propriétés des éthoxyacides obtenus par décarboxylation des acides maloniques.

Saponification des éthers éthoxy-maloniques. — Les quantités d'eau, de potasse et d'alcool utilisées pour une molécule d'éther éthoxy-malonique sont les suivantes : Potasse en plaques à 75 % : 220 g. ; Alcool éthylique : 160 g. ; Eau distillée : 160 g.

Il faut, théoriquement, 112 g. de potasse pure pour effectuer la saponification ; les 220 g. de potasse hydratée représentent donc un excès de 50 % sur la théorie.

Dans ces conditions, la saponification est complète au bout d'une heure d'ébullition. Il faut quelquefois ajouter une certaine quantité d'eau distillée à la préparation quand le sel de soude formé est insuffisamment soluble dans le mélange hydro-alcoolique.

Quand la saponification est terminée, on chasse par distillation tout l'alcool de la préparation, soit 410 g. d'alcool par molécule d'éther malonique et on le remplace par 500 g. d'eau distillée. Après refroidissement puis lavage à l'éther, pour enlever les produits insaponifiables, on précipite l'acide malonique par 160 $\frac{c}{m}^3$ d'acide chlorhydrique et on l'extrait à l'éther ; après avoir séché la solution éthérée sur le sulfate de soude anhydre, on distille l'éther. L'acide malonique met en général assez longtemps pour cristalliser et il ne cristallise plus s'il a subi un commencement de décarboxylation.

Quand le poids du radical R n'est pas très élevé, l'acide est soluble dans l'eau et il faut plusieurs épuisements à l'éther pour l'extraire entièrement de sa solution aqueuse (cas des acides allyl et éthyl-éthoxy-malonique).

Le tableau suivant contient la liste des acides que j'ai préparés ; certains d'entre eux n'ont pas cristallisé.

ACIDES ETHOXY-MANOLIQUES

Radical R	Point de fusion
Ethyle.	70°,5
Lauryle.	75°
Allyle.	93°
Isobutylallyle.	liquide
Undécényle.	56°
Benzyle.	73°
Phényléthyle.	83°
Phénylpropyle.	98°-99°
Cuminyle.	liquide
Cinnamyle.	130°
Cyclohexyle.	145°-146°
Méthylnaphtyle.	liquide
Tétrahydro-méthylnaphtyle.	liquide

Préparation et propriétés des éthoxy-acides. — La décarboxylation des acides maloniques s'effectue au bain d'huile, à la température de 150°. Cette température est d'ailleurs la même pour tous les acides maloniques ; elle peut cependant s'abaisser à 130° ou 120° si l'acide s'est, en partie, décarboxylé pendant la saponification.

Les acides éthoxyacétiques obtenus sont presque toujours liquides et quand ils cristallisent, ils fondent très bas. Ils distillent dans le vide sans décomposition.

On prépare leurs chlorures d'acides en faisant réagir, à froid et pendant 24 heures, 1,1 mol. de chlorure de thionyle sur une molécule d'acide. On sépare ensuite le chlorure d'acide par un simple fractionnement et le rendement est de l'ordre de 90 %.

En versant le chlorure d'acide dans l'ammoniaque on obtient l'amide correspondant qui est purifié par cristallisation dans l'alcool.

J'ai réuni, dans le tableau suivant, toutes les constantes relatives aux acides que j'ai préparés.

ALPHA ETHOXYACIDES ET LEURS DÉRIVÉS

Radical R	Ethoxyacide		Amide	Chlorure d'ac.
Ethyle (connu).				
Lauryle.		$E_{14} = 212^{\circ}$		
Allyle.		$E_{45} = 120^{\circ}$	$F = 69^{\circ},5$	$E_{14} = 56^{\circ}$
Isobutylallyle.		$E_{3,5} = 136^{\circ}$	$F = 56^{\circ}$	$E_{14} = 108^{\circ}$
Undécényle.		$E_4 = 170^{\circ}$	$F = 49^{\circ}$	$E_4 = 136^{\circ}$
Benzyle.		$E_{16} = 175^{\circ}$	$F = 72^{\circ}$	$E_3 = 80^{\circ}$
Phényléthyle.		$E_{16} = 180^{\circ}$	$F = 71^{\circ}$	$E_{48} = 141^{\circ}$
Phénylpropyle.		$E_2 = 169^{\circ}$	$F = 105^{\circ}$	$E_{3,5} = 115^{\circ}$
Cuminyle.	$F = 70^{\circ}$	$E_4 = 160^{\circ}$	$F = 96^{\circ}$	$E_4 = 120^{\circ}$
Cinnamyle.	$F = 40^{\circ}$	$E_3 = 170^{\circ}$	$F = 98^{\circ}$	$E_{3,5} = 126^{\circ}$
Cyclohexyle.		$E_3 = 105^{\circ}$	$F = 142^{\circ}$	$E_4 = 69^{\circ}$
Méthyl-naphtyle.	$F = 64^{\circ}$	$E_3 = 170^{\circ}$	liquide	$E_4 = 153^{\circ}$
Tétrahydro - méthyl-naphtyle.		$E_2 = 165^{\circ}$	$F = 105^{\circ}$	$E_3 = 138^{\circ}$

Ethoxyacides éthyléniques. — Les mesures d'absorption de quelques éthoxyacides éthyléniques ont permis de confirmer leurs constitutions. La figure qui se trouve à la page 40 contient les courbes d'absorption des acides allyl-éthoxyacétique et cinnamyl-éthoxyacétique dont les formules sont respectivement :



(1)

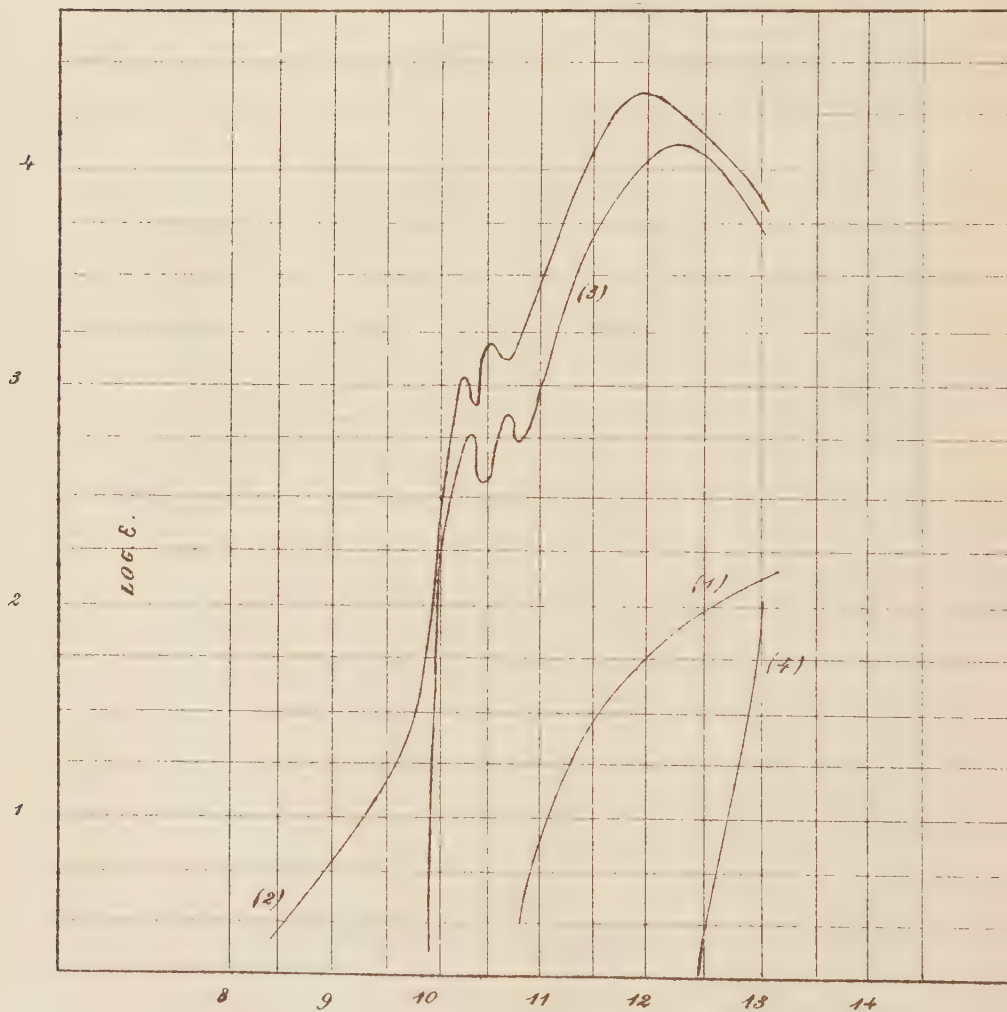


(2)

On voit que dans chacune de ces formules, la double liaison est séparée des fonctions acide et éther-oxyde par le groupe $= \text{CH} . \text{CH}_2 -$; dans ces conditions, l'influence qui s'exerce le long de la chaîne entre ces chromophores est très faible et l'absorption de ces substances doit être sensiblement égale, dans le premier cas, à celle d'un mélange de carbure éthylénique et d'acide éthoxyacétique et, dans

le second cas, à celle d'un mélange de styrolène et d'acide éthoxyacétique.

ABSORPTION DES ETHOXYACIDES ETHYLÉNIQUES



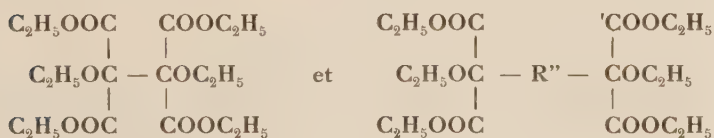
- (1) Acide allyl-éthoxyacétique $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$.
(2) Acide cinnamyl-éthoxyacétique $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$.
(3) Styrolène $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$.
(4) Acide acétique $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$.

Les courbes d'absorption des carbures éthyléniques de la série grasse sont assez mal connues, mais on voit que dans le second cas les résultats sont conformes aux prévisions ; en particulier, les bandes fines caractéristiques du styrolène se retrouvent dans le spectre de l'acide cinnamyl-éthoxyacétique. La courbe d'absorption de styrolène étant la courbe (3), on voit que la courbe d'absorption de l'acide (2) s'en déduit sensiblement par une translation vers le haut. L'augmentation légère d'absorption qui correspond à cette translation doit être due à la présence du groupe $\text{CHOC}_2\text{H}_5\text{.COOH}$.

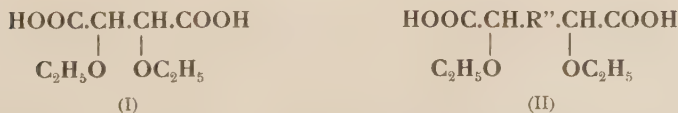
Dans la partie la plus proche du visible, on constate une augmentation notable d'absorption due à la présence d'une impureté qui est probablement de l'aldéhyde benzoïque ; on constate, en effet, que l'acide (2) qui est inodore et cristallisé quand il vient d'être préparé, finit par se liquéfier et sentir fortement l'aldéhyde benzoïque quand il est abandonné à l'air pendant quelques jours.

DIÉTHOXY-DIACIDES

Les éthers tétracarboniques dont j'ai décrit les préparations au précédent chapitre et dont les formules sont d'une part :



donnent, par saponification et décarboxylation, des diéthoxy-diacides de formules :



L'acide de formule (I) est l'acide diéthoxy-succinique

et les acides de formule (II) peuvent être considérés comme ses homologues supérieurs.

Acides diéthoxy-succiniques. — Ce sont les acides tartriques dans lesquels les deux fonctions alcool sont éthérifiées. La formule (I) contient deux carbones asymétriques et on sait que, dans ce cas, il existe trois isomères stéréochimiques des acides diéthoxy-succiniques : les isomères droit, gauche et inactif par nature. Comme la décarboxylation de l'acide tétracarbonique n'est pas sélective, les quantités de chacune de ces formes sont entre elles comme 1,1 et 2. On sait d'ailleurs que tout se passe comme s'il n'y avait que deux formes distinctes : l'acide diéthoxy-succinique inactif par nature et l'acide inactif par compensation, qui sont en quantités égales.

Homologues supérieurs des acides diéthoxy-succiniques. — Le radical R'' étant optiquement neutre pour les exemples choisis, on peut faire pour les diacides de formule (II) le même raisonnement que pour les acides diéthoxy-succiniques et on voit que, par saponification et décarboxylation, ils doivent donner un mélange de deux diastéréoisomères. Comme nous le verrons, j'ai effectivement séparé ces deux isomères par cristallisations fractionnées.

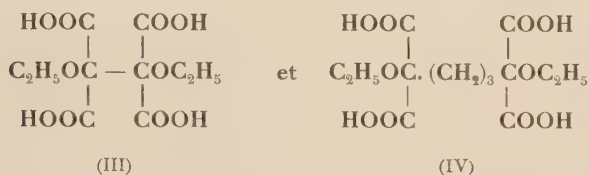
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Saponification des éthers tétracarboniques. — Elle se fait de la même façon que celle des éthers éthoxy-maloniques substitués en prenant des quantités doubles d'eau, d'alcool et de potasse pour une molécule d'acide ; les quantités employées sont donc : Eau distillée : 360 g. ; Potasse à 75 % : 440 g. ; Alcool : 640 g.

Quand la saponification est assez avancée, le sel de soude est, en général, insoluble dans l'alcool et la préparation décante en deux couches : une couche aqueuse contenant le sel de soude et une couche alcoolique contenant l'éther qui n'a pas encore été saponifié. On rend

la préparation homogène en distillant l'alcool et en le remplaçant par de l'eau distillée. Quand l'opération est terminée, on acidule la préparation en y ajoutant la quantité d'acide chlorhydrique calculée pour neutraliser les 440 g. de potasse utilisés. Le traitement ultérieur dépend de la nature et des propriétés de l'acide à extraire.

Les tétracides en C_6 et C_9 de formules (III) et (IV) sont



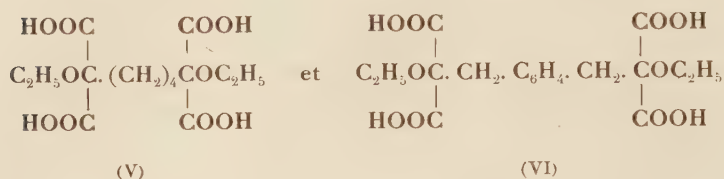
extrêmement solubles dans l'eau. Ils sont assez solubles dans l'éther pour qu'on puisse les extraire de leur solution, mais il faut pour cela un très grand nombre d'épuisements. Un bon moyen consiste à réaliser ces épuisements à l'aide d'un appareil continu. Quand l'extraction de l'acide est terminée, on sèche avec soin la solution étherée sur le sulfate de sodium anhydre et on distille l'éther au bain-marie; les tétracides cristallisent difficilement et cela peut être dû à deux causes : la première, c'est qu'ils contiennent peut-être un peu d'acide décarboxylé; la seconde, c'est que, d'une façon générale, les corps contenant des groupes éthoxyles cristallisent difficilement.

L'acide (III) s'est présenté sous forme d'une masse visqueuse légèrement colorée qui n'a pas cristallisé même après plusieurs mois.

L'acide (IV) recristallisé dans l'acide acétique fond instantanément au bloc Maquenne à 190°-191°. Abandonné à l'air humide, il est d'abord déliquescent mais, au bout de quelques jours, il y a reprise en masse et formation d'un hydrate que je n'ai pas pu obtenir bien cristallisé.

Les tétracides de formules (V) et (VI) se comportent différemment. Quand on acidule une solution de leur sel de soude, la liqueur, d'abord claire, se trouble progressivement et, au bout de quelque temps, on a un abondant

précipité blanc constitué par un hydrate peu soluble dans l'eau. Ces hydrates sont stables et leur faible solubilité



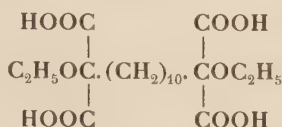
dans l'eau froide permet de les obtenir très purs après une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante. On peut les dessécher à l'étuve à 60°-70° sans qu'ils se décomposent ; on élimine de cette façon l'eau d'interposition. On constate alors qu'ils contiennent quatre molécules d'eau pour une molécule d'acide.

Les hydrates qui contiennent de l'eau d'interposition ont des points de fusion qui varient largement avec leur teneur en eau.

L'hydrate à 4 H₂O de l'acide (V) peut être desséché au bain d'huile à 100°. Il fond alors à 178° en se dissociant et en perdant CO₂. L'acide correspondant est obtenu en dissolvant l'hydrate dans de l'acide acétique anhydre, puis en distillant une partie du solvant de façon à éliminer toute l'eau de cristallisation. On fait alors cristalliser l'acide (V) anhydre. Il fond à 218°-220° au bloc Maquenne. L'hydrate de l'acide (VI) est très soluble dans l'eau bouillante, tandis que l'eau à 15° en dissout environ 3 % de son poids. Il se dissocie et se décarboxyle par chauffage à 110°. Recristallisé dans l'acide acétique anhydre, l'acide se décarboxyle vers 117°-118°. Il n'a pas de point de fusion net et, si on le chauffe dans un tube à point de fusion, il commence à coller au verre à 105°. Si on continue à chauffer il se liquéfie de plus en plus jusqu'au moment où il atteint sa température de décarboxylation.

Enfin le tétracide de formule (VII) est insoluble dans l'eau et ne donne pas d'hydrate. Recristallisé dans l'acide acétique, il a une consistance cireuse. Il fond et se décarboxyle à 110°-112°.

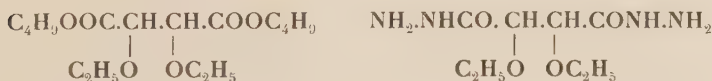
Tous ces tétracides perdent deux CO_2 par chauffage à 160° et nous avons vu la décomposition de certains d'entre



(VII)

eux commence déjà à une température inférieure. Cette température semble s'abaisser d'autant plus qu'ils sont plus humides.

Décarboxylation du tétracide (IV). — Les deux diastéréoisomères de l'acide diéthoxy-succinique obtenus cristallisent très difficilement; j'en ai fait les dihydrazides correspondants qui fondent haut et cristallisent bien et que j'ai pu séparer par cristallisations fractionnées. Pour cela, on commence par étherifier le mélange des diacides obtenus par l'alcool butylique — l'éthérification par l'alcool éthylique se fait beaucoup moins facilement — et on obtient le mélange des diastéréoisomères du diéthoxy-succinate de butyle normal de formule (VIII) qui est ensuite transformé en dihydrazides de formule (IX) par l'action d'une solution alcoolique d'hydrazine à 10%.



(VIII)

(IX)

Le mélange des éthers (VIII) bout à 140° - 141° sous 3,5 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Par des cristallisations fractionnées dans l'alcool éthylique, puis dans l'alcool méthylique, on sépare le mélange (IX) en deux hydrazides fondant respectivement à 194° et 242° au bloc Maquenne, l'un des deux étant l'isomère inactif par nature et l'autre l'isomère racémique.

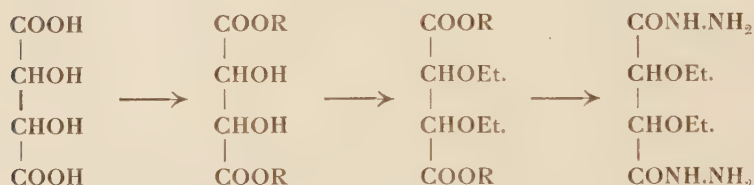
Par analogie avec ce qu'on sait déjà sur les dérivés de

l'acide tartrique, on peut présumer que l'hydrazide fondant haut est l'isomère inactif par nature.

J'ai vérifié cette hypothèse en préparant séparément les deux isomères.

Les acides tartriques inactifs et racémiques ont d'abord été éthérifiés; on a ensuite éthérifié les fonctions alcool selon la méthode indiquée par Purdie et Pitkeatly (11).

Les hydrazides ont ensuite été obtenus comme précédemment.



L'éther éthylique de l'acide tartrique racémique bout à 108° sous 2 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Traité par l'iodure d'éthyle et l'oxyde d'argent il donne l'éther diéthoxy-succinique racémique qui, par action de l'hydrazine donne un hydrazide fondant à 191° et identique à un de ceux qui ont été trouvés.

De même, l'éther butylique de l'acide diéthoxy-succinique donne un hydrazide fondant à 248° Le point de fusion de 242° trouvé précédemment est un peu bas et cela est dû à la difficulté de séparer complètement, par cristallisation, les deux isomères.

L'isomère racémique est, en général, beaucoup plus soluble que l'isomère inactif dans un solvant donné.

Décarboxylation des autres tétracides. Les acides obtenus sont, comme dans le cas précédent, des mélanges de diastéréoisomères, mais comme ils cristallisent facilement, il est inutile de passer sur les hydrazides.

On sépare, par cristallisation fractionnée dans l'acide acétique, un acide fondant bas et un acide fondant haut. Par analogie avec le cas précédent, on peut admettre que l'acide fondant haut est l'acide inactif par nature, bien

que cela ne puisse se prouver que par le dédoublement de l'isomère racémique.

Le tableau suivant donne la liste des points de fusion trouvés.

DIACIDE		POINTS DE FUSION	
		haut	bas
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(X).	115°	82°
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(XI).	113°	79°-81°
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(XII).	85°	69°5
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \qquad \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(XIII).		

Les acides diéthoxy-piméliques (X) sont solubles dans l'eau bouillante où ils recristallisent par refroidissement, mais cette cristallisation est très lente. Ils distillent, sans décomposition, à 195°-197° sous 3 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Solubles dans le benzène bouillant, ils sont insolubles dans le benzène froid.

Les acides diéthoxy-sébaciques (XI) distillent, sans décomposition, entre 200° et 205° sous 4 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Les acides de formule (XII) distillent, en se décomposant partiellement entre 230° et 235° sous 4 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Les acides de formule (XIII) sont solubles dans l'eau bouillante et beaucoup moins solubles dans l'eau froide.

E₃ = 243°-245° avec une légère décomposition.

CHAPITRE IV

Décomposition thermique des α éthoxyacides et préparation des aldéhydes

Généralités. — On a effectué de nombreuses recherches dans le but d'obtenir des aldéhydes à partir d'acides α substitués de formule générale $R.CHOE.COOH$, le radical R étant, en général, un radical alcoyle saturé et E étant remplacé par l'un des groupes $-H, -C_2H_5, COC_2H_5$. On y est arrivé, soit par l'action de la chaleur avec ou sans catalyseur et la réaction s'écrit :



(où le groupe EOH est remplacé, suivant les cas, par $H_2O, CH_3.COOH, C_2H_5OH$) soit par l'action des oxydants dans le cas particulier des acides oxy et la réaction s'écrit alors :



Les premières recherches ont été faites sur les α oxyacides de la série grasse, puis on imagina de bloquer la fonction alcool, soit en l'acétylant, soit en remplaçant l'hydrogène du groupe OH par C_2H_5 . Voici, dans l'ordre chronologique, les différents mémoires publiés par cette question.

Pelouze ⁽¹²⁾ a, le premier, signalé la formation d'acétaldéhyde par action de l'acide chlorhydrique sur l'acide lactique à 130° , en tube scellé, puis par action d'acide

sulfurique à chaud. De même, par action de l'acide chlorhydrique fumant à 100° ou de l'acide sulfurique à 130° sur l'acide α oxyisovalérique, Ley et Popoff⁽¹³⁾ ont obtenu l'aldéhyde isobutyrique. Gluksmann⁽¹⁴⁾ signala que l'acide α oxy-isobutylacétique chauffé à 50° avec de l'acide sulfurique à 90 % dégage un liquide bouillant à 90°-92° qui était probablement de l'aldéhyde isovalérique. Ley⁽¹⁵⁾ montra que l'acide α oxy-caprylique, chauffé à 120° avec de l'acide chlorhydrique, donne l'œnantol.

On chercha ensuite à faciliter la formation d'aldéhyde en oxydant modérément les α oxyacides. Liébig⁽¹⁶⁾ se servit d'un mélange de bioxyde de plomb et d'acide sulfurique; il obtint ainsi de l'acétaldéhyde à partir de l'acide lactique. Puis, au moyen d'un mélange de bioxyde de plomb et d'acide phosphorique, Liébig et Baeyer⁽¹⁷⁾ obtinrent de l'aldéhyde isobutyrique à partir de l'acide α isovalétique.

Baeyer⁽¹⁸⁾, puis Liébig et Baeyer⁽¹⁹⁾ préparèrent des dialdéhydes par oxydation des $\alpha\alpha'$ dioxy-diacides.

Le premier essai de dégradation d'un α oxyacide, par la seule action de la chaleur, fut réalisé par Liébig⁽²⁰⁾, qui obtint de l'aldéhyde benzoïque par décomposition de l'acide mandélique $C_6H_5.CHOC.CO_2H$. De même, Erlenmeyer⁽²¹⁾ obtint un mélange complexe de lactide, d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'acétaldéhyde par distillation de l'acide lactique à la pression ordinaire.

Enfin, le même auteur⁽²²⁾ obtint la phénylacétaldéhyde en distillant les acides phényllactiques $C_6H_5.CHOH.CO_2H$.

On voit que jusque là, personne n'avait entrepris de recherches systématiques. C'est alors que M. Le Sueur⁽²³⁾ publia en 1904, dans le *Journal de la Société Chimique de Londres*, une note préliminaire annonçant qu'il avait généralisé cette méthode de préparation des aldéhydes et qu'il l'avait appliquée à tous les α éthoxyacides gras de poids moléculaire élevé, mais M. Blaise revendiqua la priorité de ces recherches dans une note parue peu après⁽²⁴⁾ aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. Après s'être entendu avec M. Blaise, M. Le Sueur étudia

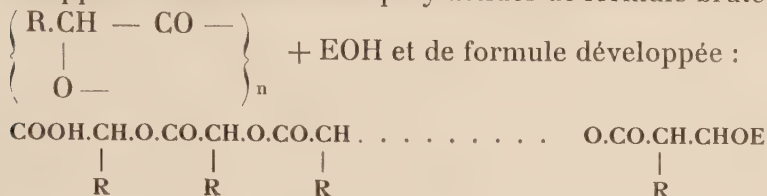
les acides gras de C_{14} à C_{18} tandis que M. Blaise étudiait les autres. Ils publièrent une série de mémoires sur la question dans le *Journal de la Société Chimique de Londres* ⁽²³⁾ et dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* ⁽²⁵⁾.

Ces deux auteurs n'ayant jamais obtenu de rendements supérieurs à 60 %, M. Bagard, étudia, sur l'indication de M. Blaise, la décomposition thermique des α acétoxyacides; il obtint, de cette façon, des rendements un peu supérieurs à ceux qui avaient été obtenus précédemment ⁽²⁶⁾. Enfin, dans le même ordre d'idées, M. Le Sueur essaya de préparer la dialdéhyde subérique par décomposition de l'acide diacétoxy-sébacique ⁽²⁷⁾.

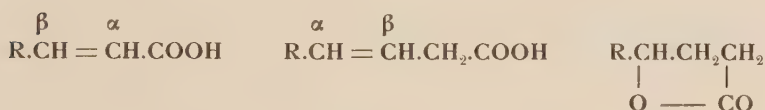
M. Darzens eut, le premier, l'idée d'étudier la décomposition des éthoxyacides, dans un travail fait en collaboration avec A. Lévy ⁽²⁸⁾; il montra que les α éthoxyacides de formule $CH_3.(CH_2)_n.CHOC_2H_5.COOH$, se décomposent sous l'action de la chaleur avec formation d'aldéhyde contenant un carbone de moins et élimination d'alcool et d'oxyde de carbone.

Remarquons que dans la longue série de travaux que je viens de citer, presque tous se rapportent à des acides de la série grasse; deux seulement font exception: les recherches sur la décomposition de l'acide mandélique, par Liébig ⁽²⁰⁾ et sur la décomposition de l'acide phényllactique par Erlenmeyer ⁽²¹⁾. M. Darzens pensa que la décomposition des α éthoxyacides en aldéhyde, alcool et oxyde de carbone devait être indépendante de la nature du radical R; nous entreprîmes de préparer des α éthoxyacides appartenant à d'autres séries que la série grasse. C'est ainsi que nous avons préparé les acides α éthoxy-myristique, benzyl-éthoxy-acétique, phényléthyl-éthoxyacétique et cyclohexyl-éthoxyacétique et que nous avons étudié leur décomposition thermique. Les résultats de ce travail ont été décrits dans une note publiée en 1933 aux *Comptes Rendus* ⁽²⁹⁾. Je l'ai continué seul en étudiant systématiquement la décomposition des éthoxyacides dont la liste se trouve à la page 39. Avant

dans les résidus de distillation des oxyacides. Pour $n = 3$ on a un polylactide de formule (C). M. Bagard, de même, a supposé l'existence d'hémipolylactides de formule brute



L'élimination du groupe EOH peut aussi se faire d'une autre façon et sans toucher au groupe COOH. On peut alors avoir suivant les cas des acides éthyléniques ou une lactone de formules :



C'est ainsi que M. Blaise a caractérisé les acides $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ nonyléniques dans les produits de décomposition de l'acide alpha oxy-nonylique et que M. Bagard a trouvé une certaine quantité de propylbutyrolactone dans la décomposition de l'acide α oxyheptylique.

Au cours de la première phase, il peut donc se former les produits suivants : *Lactides, polylactides, hémipolylactides, acides éthyléniques et lactones.*

Lors de la seconde phase, trois éventualités peuvent se produire :

a) une partie des produits précédents se résinifie et ne distille pas ;

b) une autre partie distille sans décomposition ;

c) le reste se transforme en de nouveaux produits dont le principal est de l'aldéhyde R.CHO.

Les produits qui distillent sans décomposition peuvent être les acides éthyléniques, les lactones et une partie des lactides. On les retrouve à la fin de l'opération, mélangés à l'aldéhyde. Les produits du troisième paragraphe ont,

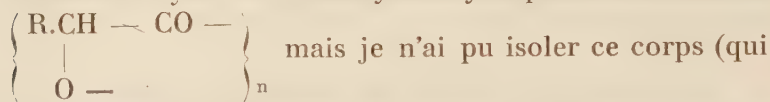
décomposition, on peut trouver les corps suivants : *aldéhyde (monomère et polymère) acides éthyléniques, lactones et lactides, carbures*. On voit que cette opération de cracking peut être très complexe (en raison de la température élevée (280°) à laquelle s'effectue la décomposition) et on ne doit pas s'étonner si les rendements en aldéhyde ne dépassent que rarement 50 à 60 %. Je vais maintenant exposer les résultats obtenus dans l'étude de la décomposition des éthoxyacides.

Décomposition thermique des éthoxyacides. — La décomposition thermique des éthoxyacides présente comme je l'ai dit, une grande analogie avec celle des oxyacides et des acétoxyacides.

J'ai étudié, d'une part, la décomposition des acides de formule générale $R.CHOC_2H_5.COOH$ et, d'autre part, celle des acides de formule $R.CHOC_4H_9.COOH$ et j'ai constaté que, dans les deux cas et quelque soit le radical R, le processus de la décomposition est le même ; seuls, les rendements varient légèrement. On peut donc admettre que les observations que je vais rapporter sont valables pour tous les acides de formule générale $R.CHOR'.COOH$ où R est un radical hydrocarboné quelconque et R' un radical gras quelconque.

Appareillage. — Il est très simple. Il se compose de deux ballons tubulés tête-bêche. Dans le premier ballon, qui contient l'acide à décomposer, plongent deux thermomètres ; l'un d'eux indique à chaque instant la température de l'acide, l'autre indique la température du distillat. Ce ballon est chauffé, suivant les cas, soit avec un bec Bunsen tenu à la main, soit avec un bain constitué par un mélange équimoléculaire de nitrates de sodium et de potassium et fondant à 230°. Le second ballon est refroidi dans un courant d'eau. Les gaz dégagés, qui sont composés presque uniquement d'oxyde de carbone, sont recueillis dans une cloche graduée et la mesure de leur volume sert à contrôler la marche de l'opération.

Action de la chaleur sur l'éthoxyacide. — L'acide étant chauffé progressivement, on ne constate aucune décomposition jusqu'à la température de 260°. Si on maintient l'acide à cette température, le liquide se met à fumer et il distille quelques gouttes d'alcool sans que l'on puisse constater de dégagement gazeux. Il semble donc bien qu'à ce moment là, il se forme un corps intermédiaire entre l'éthoxyacide et l'aldéhyde et ayant pour formule brute



mais je n'ai pu isoler ce corps (qui est peut-être le lactide) car même si on maintient la température à 260° avec le plus grand soin, le dégagement d'oxyde de carbone commence bien avant que l'alcool n'ait entièrement distillé. Il semble donc bien que la décomposition se fasse en deux phases, mais, expérimentalement, on ne peut pas séparer ces deux phases. Cependant on peut affirmer que le cracking de la molécule d'éthoxyacide commence par l'élimination d'une molécule d'alcool.

Si on élève la température au-dessus de 260°, le dégagement d'oxyde de carbone, qui était extrêmement lent, s'accélère, mais il faut atteindre une température comprise entre 290° et 300° pour que le débit devienne suffisamment rapide. Si l'aldéhyde bout à une température inférieure à 290°-300° à la pression atmosphérique, elle distille et on la recueille dans le deuxième ballon. Dans tout ce qui précède, j'ai supposé que l'acide ne bout pas à une température inférieure à 260°, sans quoi il distille sans décomposition.

Après traitement et distillation fractionnée du produit de la décomposition on retrouve :

1° une petite quantité de têtes constituées, en général, par un carbure ;

2° de l'aldéhyde ;

3° un mélange complexe de produits dont le point d'ébullition va en croissant à partir de celui de l'aldéhyde ;

4° des résines indistillables.

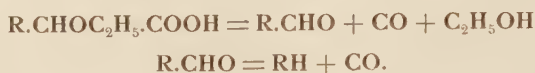
Aldéhyde. — Le rendement en aldéhyde, qui est, en général, compris entre 50 et 70 %, peut cependant s'abaisser jusqu'à 20 % ou s'élever jusqu'à 80 %; mais même dans les cas où il est assez élevé, il est encore inférieur à celui que pourrait faire prévoir la quantité d'oxyde de carbone recueillie qui est comprise entre 80 et 90 % de la théorie et cela semble dû à ce qu'une partie de l'aldéhyde formé se décompose ou se polymérise sous l'action de la chaleur. Pour améliorer les rendements, il faut soustraire le plus vite possible l'aldéhyde à l'action de la température. Pour cela, on a intérêt à effectuer la décomposition très rapidement et à s'arranger de telle sorte que l'aldéhyde distille aussitôt qu'elle se forme. Si son point d'ébullition est supérieur à 290°-300°, l'aldéhyde distille difficilement et le rendement s'abaisse beaucoup. Nous avons vu, d'autre part, que le point d'ébullition de l'acide doit être supérieur à 260°; il en résulte que la méthode ne s'applique que si le poids du radical R n'est ni trop grand, ni trop faible.

Réactions secondaires. — Comme je viens de le dire, l'une des principales réactions secondaires est la polymérisation de l'aldéhyde sous l'action de la chaleur, mais il s'en fait probablement plusieurs autres. J'ai identifié, avec certitude, une de ces réactions, celle qui a trait à la formation de carbure.

J'ai indiqué, précédemment, que lorsqu'on fractionne le produit de la réaction, après traitement et élimination de l'alcool, on trouve, quelquefois, un liquide qui bout plus bas que l'aldéhyde. Ce liquide ne se forme d'ailleurs qu'en très faible proportion quand on effectue la décomposition sous la seule action de la chaleur et sans catalyseur. Il est incolore, mobile et distille sans décomposition à la pression ordinaire. C'est un carbure de formule RH . Il ne s'en forme que 0,03 mol. à 0,05 mol. pour une molécule d'acide décomposé et je n'aurais pu le reconnaître si je n'avais constaté que lorsqu'on effectue la décomposition en présence de palladium, le rendement en aldé-

hyde baisse et celui du carbure augmente jusqu'à 15 à 20 %.

On peut admettre, et il en existe des exemples, que ce soit l'aldéhyde qui s'est décomposé avec perte de CO. Les réactions s'écrivent alors :



Mais on peut admettre aussi que ce soit l'acide qui se décompose suivant la réaction globale :



car il est impossible de savoir ce qui se passe exactement.

On verra dans la partie expérimentale que j'ai caractérisé le propénylbenzène et la méthyl-trétraline dans la décomposition des acides cinnamyl-éthoxyacétique et tétrahydronaphtyl-éthoxy-propionique au moyen du dibrompropylbenzène et du picrate de la méthyl-naphtaline, corps cristallisés, que l'on peut obtenir à partir de ces carbures.

Température de décomposition. — J'ai indiqué que c'est à partir de la température de 280° que la décomposition des éthoxyacides se fait d'une façon régulière. Or, on constate que c'est aussi à peu de chose près la température indiquée par les auteurs qui ont étudié la décomposition des acides oxy et acétoxy. Elle semble donc bien être une constante caractéristique de la décomposition des acides de formule générale R.CHOE.COOH , constante qui ne dépend ni de R, ni de E, de même qu'un acide malonique de formule XYC(COOH)_2 se décompose en acide acétique substitué à la température de 150° environ et cela quels que soient les substituants X et Y.

Ayant constaté que l'acide allyl-éthoxyacétique distille

à 245°, sans décomposition, j'ai pensé qu'on pourrait peut-être préparer l'aldéhyde $\text{CH}_2 = \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CHO}$, en décomposant par la chaleur un acide de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CHOR}.\text{COOH}$ dont le poids moléculaire serait suffisamment élevé pour qu'il distillât à une température supérieure à 280°. J'ai donc préparé, dans ce but, l'acide allyl-butyloxy-acétique $\text{CH}_2 = \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CHOC}_4\text{H}_9.\text{COOH}$, mais l'expérience n'a pas été concluante; en effet, la substitution de OC_2H_5 par OC_4H_9 n'a élevé le point d'ébullition que de quelques degrés, et ce nouvel acide distille aussi, sans décomposition, à la pression ordinaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La décomposition a été, en général, effectuée sur des quantités de l'ordre de 20 à 30 g. (de 0,1 à 0,2 mol.). Le ballon qui contenait l'acide était chauffé à la main à l'aide d'un bec Bunsen. Quand l'acide étudié avait un point d'ébullition trop voisin de 260°, j'ai remplacé le ballon tubulé par un ballon ordinaire surmonté d'une petite colonne, pour éviter qu'une trop grande quantité d'acide ne distille sans décomposition.

Les produits recueillis étaient traités de la façon suivante : dissolution dans une petite quantité d'éther, lavage à l'eau, puis avec une solution de carbonate pour enlever les produits acides (surtout l'acide non décomposé entraîné mécaniquement); la solution étherée était ensuite séchée, puis fractionnée. L'aldéhyde était purifié par plusieurs distillations, puis il était transformé en semi-carbazone.

Les acides éthyl-éthoxyacétique et allyl-éthoxyacétique, ainsi que l'acide butyl-éthoxyacétique, distillent sans décomposition à la pression ordinaire.

Décomposition de l'acide α éthoxy-myristique



On obtient avec un rendement de 75 à 80 % l'aldéhyde tridécylique normale déjà connue.

Décomposition de l'acide isobutylallyl-éthoxyacétique $C_4H_9.CH:CH.CH_2.CHOC_2H_5.COOH.$

Cet acide distille sans décomposition notable vers 260°. Quoique le distillat ait une odeur aldéhydique caractéristique, je n'ai pu obtenir l'aldéhyde correspondant $C_4H_9.CH:CH.CH_2.CHO$ en quantité suffisante pour le caractériser.

Décomposition de l'acide undécényl-éthoxyacétique $CH_2:CH.(CH_2)_9.CHOC_2H_5.COOH.$

La décomposition était effectuée sur 5 g. d'acide. Le distillat passe à la température de 240° environ. La température d'ébullition de l'aldéhyde obtenu est 230°-232° à la pression atmosphérique. Après fractionnement et redistillation on obtient environ 2 g. 5 d'aldéhyde qui bout à 100°-102° sous 3 $\frac{m}{m}$. Après avoir vérifié qu'il est encore éthylnique à l'aide d'une solution chloroformique de brome, on en fait la semi-carbazone qui fond à 91° après recristallisation dans l'alcool méthylique.

Analyse de la semi-carbazone. Dosage de C et H :

Substance :	CO ₂	H ₂ O	C	H
3,326 mg	7,89 mg	3,34 mg	64,70 %	11,24 %
3,614 mg	8,60 mg	3,66 mg	64,90 %	11,30 %
Calculé pour C ₁₃ H ₂₅ ON ₃			64,90 %	10,46 %

Dosage d'azote :

Substance :	Azote	Température	Pression	N %
3,348 mg	0,502 $\frac{c}{m}^3$	21°	758 $\frac{m}{m}$	17,36 %
Calculé pour C ₁₃ H ₂₅ O N ₃				17,57 %

Décomposition de l'acide benzyl-éthoxyacétique $C_6H_5.CH_2.CHOC_2H_5.COOH.$

La décomposition étant effectuée sur 32 g. d'acide, on devrait trouver 3,6 litres de CO. On en recueille environ 3 litres, soit 80 % de la théorie ; cependant le rendement en aldéhyde phénylacétique n'est que de 60 %, ce qui

prouve qu'une partie de l'aldéhyde formé se polymérise sous l'action de la chaleur.

**Décomposition de
l'acide phényléthyl-
éthoxyacétique**



On obtient l'aldéhyde phénylpropionique déjà connu avec un rendement de 85 %. La décomposition de l'acide phényléthyl-butyloxyacétique en aldéhyde phénylpropionique, alcool butylique et oxyde de carbone se fait aussi très bien et le rendement obtenu est du même ordre de grandeur.

**Décomposition de
l'acide phénylpropyl-
éthoxyacétique**



L'aldéhyde phénylbutyrique normal $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHO}$ a été préparé par V. Braun et Kruber (³⁰), soit en réduisant le sel de soude du nitrobutylbenzène $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique concentré et en faisant ensuite bouillir l'oxime ainsi obtenu avec de l'acide sulfurique étendu, soit en oxydant l'acide aminophényl-n.valérique par l'hypochlorite de sodium. Ces auteurs donnent pour l'aldéhyde trouvé les caractéristiques suivantes : $E_{17} = 129^\circ\text{-}131^\circ$, point de fusion de la semicarbazone $F = 104^\circ\text{-}105^\circ$.

Par décomposition thermique de l'acide phénylpropyl-éthoxyacétique, j'ai obtenu cet aldéhyde avec un rendement de 80 % ; il a les caractéristiques suivantes :

$$E_4 = 100^\circ$$

$$F = 107^\circ\text{-}108^\circ$$

Pour donner une idée de la vitesse de décomposition de l'éthoxyacide, voici les débits de CO pour 15 g. d'acide décomposé : $250 \frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ de CO en deux heures à $265^\circ\text{-}270^\circ$ et $250 \frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ en 15 minutes à la température de 320° ; le débit est donc multiplié par 8 quand la température passe de 270° à 320° .

**Décomposition de
l'acide cuminyl-
éthoxyacétique**



L'aldéhyde $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ a été obtenu par MM. Chuit et Bolle ⁽³¹⁾ par décomposition de l'acide glycidique correspondant ; M. Bert l'a ensuite préparé en saponifiant l'acétal correspondant, qui s'obtient en faisant réagir le dérivé magnésien de $i\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ sur l'éther orthoformique ⁽³²⁾. Ces auteurs indiquent respectivement comme point de fusion de la semi-carbazone 172° et 181°. L'aldéhyde bout sans décomposition à 243° à la pression ordinaire (Bert).

Si on distille lentement 15 g. d'acide cuminyl-éthoxyacétique, on trouve par fractionnement du distillat : 3 g. d'acide non décomposé, 4 g. d'aldéhyde pur bouillant à 131° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. et 4 g. d'un mélange complexe dont le point d'ébullition croît de 135° à 200° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Ce dernier mélange contient peut-être un peu de lactide, car si on le distille à la température ordinaire, on retrouve encore 1 g. 5 d'aldéhyde dont le rendement est alors égal à 70 %. Sa semi-carbazone fond à 181°-182°.

**Décomposition de
l'acide cinnamyl-
éthoxyacétique**



Cet acide se décompose en donnant le phényl-buténal de formule $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Il bout vers 260° à la pression ordinaire et l'aldéhyde qui distille en entraîne une notable quantité ; il faut effectuer la décomposition dans un ballon muni d'une colonne à distiller pour faire refluer l'acide non décomposé et s'arranger de telle sorte que le distillat passe à la température de 230°-240°. On obtient finalement l'aldéhyde avec un rendement de 25 %.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

$$E_{14} = 130^\circ\text{-}133^\circ$$

Point de fusion instantané de la semi-carbazone = 212°.

Analyse de la semi-carbazone. Dosage de C et H :

Substance :	CO ₂	H ₂ O	C	H
3,206 mg	7,64 mg	1,855 mg	65,09 %	6,40 %
Calculé pour C ₁₁ H ₁₃ ON ₃ :			65,02 %	6,47 %

Dosage d'azote :

Substance :	Azote	Température	Pression	N %
3,058 mg	0,542 % ³	20°	753 mm	20,46 %
Calculé pour C ₁₁ H ₁₃ O N ₃				20,69 %

Comme je l'ai indiqué dans la partie théorique de ce chapitre, il se forme aussi, pendant la décomposition, une petite quantité de propényl-benzène C₆H₅.CH:CH.CH₃.

Cette quantité est très faible quand on réalise la décomposition sans catalyseur, mais elle augmente notablement en présence de palladium divisé. Pour préparer ce catalyseur, on imbibe du charbon réduit en poudre fine à l'aide d'une solution concentrée de chlorure de palladium. Après séchage, le chlorure est réduit à chaud par un courant d'hydrogène. On obtient de cette façon un mélange de charbon et de palladium contenant environ 10 % de métal.

On chauffe lentement à l'aide du bain de nitrates fondus, un mélange de 25 g. d'acide et de 2 g. de catalyseur. Le dégagement de CO commence à 250° et devient régulier quand la température atteint 260°. Il paraît se faire plus facilement que quand on opère sans catalyseur.

On trouve finalement par fractionnement du distillat : 3 g. de carbure bouillant à 174° et 7 g. d'aldéhyde impure.

Le carbure est identifié par son point d'ébullition et le point de fusion de son dibromure C₆H₅.CHBr.CHBr.CH₃ déjà connu qui fond à 64°,5-65°.

**Décomposition de
l'acide cyclohexyl-
éthoxyacétique**



L'hexahydrobenzaldéhyde a été obtenu par plusieurs méthodes et en particulier par saponification de son diéthylacétal⁽³³⁾ à partir du produit obtenu en faisant réa-

gir le bromure de cyclohexyle sur le diéthyl-formamide ⁽³⁴⁾ et par décomposition de l'acide glycidique correspondant ⁽³⁵⁾. Les auteurs qui l'ont étudié donnent pour le point de fusion de sa semi-carbazone des températures comprises entre 167° et 176°.

Par décomposition de l'acide cyclohexyl-éthoxyacétique, on obtient cet aldéhyde avec un rendement de 50 %. Il bout à 157° à la pression ordinaire et sa semi-carbazone fond à 171°.

**Décomposition de
l'acide tétrahydronaph-
tyléthoxypropionique**



L'aldéhyde $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ obtenu par décomposition de cet acide (rendement = 50 %) bout à 161-162° sous 22 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Sa semi-carbazone fond à 199°-200° au bloc Maquenne.

Analyse de la semi-carbazone. Dosage de C et H :

Substance	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
3.406 mg	8,40 mg	2,33 mg	67,26 %	7,65 %
3.857 mg	9,57 mg	2,605 mg	67,67 %	7,56 %
Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O N}_3$			67,53 %	7,36 %

Dosage d'azote :

Substance	Azote	Température	Pression	N %
2.606 mg	0,410 $\frac{\text{mm}^3}{\text{m}^3}$	19°	758 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$	18,34 %
Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O N}_3$				18,18 %

Formation de carbure. — La décomposition étant faite en présence de palladium divisé comme dans le cas de l'acide cinnamyl-éthoxyacétique, il se forme de la méthyl-tétraline que l'on identifie par son point d'ébullition (225°-230°) et par le point de fusion du picrate de la naphthaline correspondante (F = 117°). La naphthaline est obtenue en déshydrogénant la tétraline par le soufre.

**Décomposition de
l'acide naphtyl-
éthoxyacétique**



L'α naphtyl-acétaldéhyde a été préparé par MM. Tiffeneau et Daudel ⁽³⁶⁾ en faisant réagir l'oxyde de mercure et l'iode sur l'α vinyl-naphtalène. L'iodhydrine ainsi obtenue est ensuite saponifiée et le glycol se transpose en aldéhyde :



Par décomposition de l'acide naphtyl-éthoxypropionique, on obtient cet aldéhyde avec un rendement de 50 %. Il bout à 198°-200° sous 41 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et sa semi-carbazone fond à 206°-208° au bloc Maquenne, ce qui est sensiblement le point de fusion indiqué par les auteurs précités. On l'identifie, d'autre part, en le transformant en acide naphtylacétique par oxydation par l'hydrate d'argent (F = 131°).

Décomposition des diéthoxy-diacides. — Tout ce que j'ai dit de la décomposition des ethoxyacides reste valable pour les αα' diéthoxy-diacides; cependant les rendements sont encore plus faibles et la méthode ne présenterait plus d'intérêt comme méthode de préparation. Cela est dû à ce que la décomposition thermique peut n'être que partielle et se faire d'un seul côté. C'est ainsi que l'on peut admettre la formation d'un composé intermédiaire de formule $\text{HOOC}\cdot\text{CHOC}_2\text{H}_5\cdot\text{R}''\cdot\text{CHO}$ qui ne distille pas et qui se résinifie sous l'action de la chaleur. Le Sueur, qui a décomposé par la chaleur l'acide diacétoxy-sébacique, est arrivé à des résultats analogues ⁽²⁷⁾ et il n'a pu préparer le dialdéhyde correspondant à l'état de pureté. On sait, d'autre part, que les dialdéhydes sont très fragiles et qu'ils se transforment ou se polymérisent sous l'action de la chaleur, ce qui contribue encore à abaisser les rendements.

Décomposition de

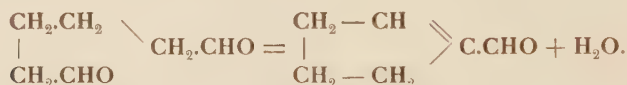
l'acide diéthoxy- $\text{HOOC} \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$.
pimélique

On obtient une toute petite quantité de pentanédial qui se combine à la semi-carbazide, mais je n'ai pu obtenir la semi carbazone à l'état de pureté.

Décomposition de

l'acide diéthoxy- $\text{HOOC} \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$.
subérique

Wolh et Schweitzer (³⁷) ont montré que l'hexanedial $\text{HOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHO}$ se cyclise sous de faibles influences en cyclopentène-méthylal, avec élimination d'une molécule d'eau.



D'après ces auteurs, le cyclopentène-méthylal bout à 168° et sa semi-carbazone fond à 208°-209°.

Les produits de décomposition de l'acide diéthoxy-subérique contiennent un aldéhyde éthylénique bouillant à 60°-65° sous 15 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ et dont la semi-carbazone fond à 222° au bloc Maquenne. L'analyse de la semi-carbazone prouve que cet aldéhyde est du cyclopentène-méthylal :

Dosage de C et H :

Substance :	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
3.338 mg	6.65 mg	2.19 mg	54.33 %	7.34 %
	Calculé pour C ₇ H ₁₁ ON ₃		54.90 %	7.24 %

Dosage d'azote :

Substance :	Azote	Température	Pression	N %
3.385 mg	0.794 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$	20°	749 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	26.93 %
	Calculé pour C ₇ H ₁₁ ON ₃			27.27 %

Décomposition de l'acide diéthoxy-tétradécane-dicarbonique
 $\text{HOOC} \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$. — La décomposition est effectuée aussi rapidement que possible.

Pour 10 g. d'acide, on trouve environ 1,5 g. d'un liquide qui distille entre 185°-190° sous 30 $\frac{m}{m}$ de mercure. Ce liquide se combine immédiatement à la semi-carbazide avec dégagement de chaleur. C'est le dialdéhyde dodécylique $\text{OHC} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CHO}$ qui, redistillé, bout à 128°-130° sous 4 $\frac{m}{m}$. Il a une odeur très tenace (odeur de bougie) qui ressemble à celle de l'aldéhyde dodécylénique dont j'ai précédemment décrit la préparation. Il est d'ailleurs impur et contient peut-être un peu de la mono-aldéhyde acide de formule : $\text{COOH} \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CHO}$ (environ 10 %). Sa semi-carbazone est extrêmement peu soluble dans les alcools éthylique et méthylique. Je l'ai faite recristalliser dans l'acide acétique, mais je n'ai pu l'obtenir pure, car après plusieurs recristallisations, quoique son point de fusion soit resté sensiblement égal à 202° un dosage d'azote m'a donné un pourcentage égal à 24.94, alors que la formule $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_6$ correspond à 26.9 d'azote. Ce résultat peut s'expliquer en admettant que le produit contient 8 % de l'aldéhyde acide dont j'ai écrit la formule un peu plus haut.

J'ai dressé dans le tableau suivant la liste des aldéhydes que j'ai préparés, avec leurs points d'ébullition et les points de fusion de leurs semi-carbazones :

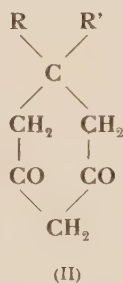
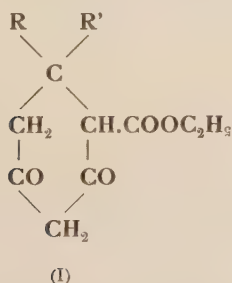
Aldéhyde	Point d'ébullition	Fusion	Rendement
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CHO}$.	Connu.		75/80 %
$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CHO}$.	$\text{E}_3 = 100^\circ\text{-}102^\circ$.	91°	70 %
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.	Connu.		60 %
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHO}$.	Connu.		85 %
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHO}$.	$\text{E}_4 = 100^\circ$.	107°-108°	80 %
$i\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.	Connu.		70 %
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.	$\text{E}_{14} = 130^\circ\text{-}133^\circ$.	212°	25 %
$\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CHO}$.	Connu.		50 %
$\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.	Connu.		
$\text{OHC} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHO}$.	Traces.		50 %
$\text{OHC} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CHO}$,	$\text{E}_4 = 128^\circ\text{-}130^\circ$.	202°	20 %
$\text{CH}_2 - \text{CH}$			
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \gg \text{C} \cdot \text{CHO}$.	$\text{E}_{15} = 60^\circ\text{-}65^\circ$.	222°	20 %

CHAPITRE V

Addition de l'éther éthoxy-malonique sodé sur une double liaison (oxyde de mésityle)

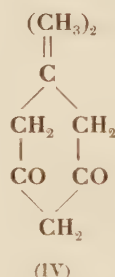
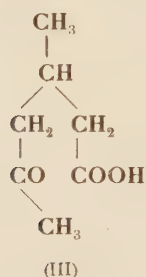
La condensation de l'éther malonique avec les cétones éthyléniques de formule générale $RR'C:CH.CO.CH_3$ a été étudiée par Vorlander (³⁸) puis par Crossley (³⁹) et enfin par Komppa (⁴⁰), qui s'en est servi pour préparer l'acide diméthyl-glutarique, avec lequel il a réalisé la synthèse du camphre.

Ces auteurs ont montré que l'addition de l'éther malonique sur la double liaison de la cétone éthylénique est suivie d'une cyclisation et on obtient finalement des homologues de l'éther dihydro-résorcilique de formule (I) qui se transforme, par saponification, puis décarboxylation, en homologues de la dihydrorésorcine ou cyclo-héxanédione de formule (II).

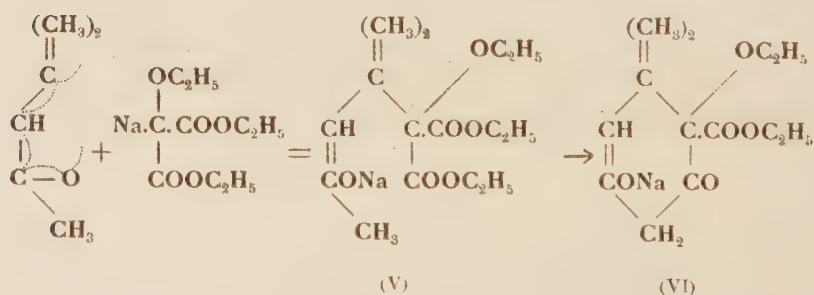


La saponification peut être réalisée au moyen des acides ou des alcalis; cependant, dans le second cas, le cycle

peut s'ouvrir avec formation d'un acide cétonique, mais cette coupure ne se produit que si le carbone, placé en position méta par rapport aux deux groupes CO, est relié au moins à un H; c'est ainsi que Crossley (⁴⁴) a montré que la méthyl-cyclohexanédione se coupe sous l'action des alcalis pour donner le céto-acide (III), tandis que le cycle de la diméthyl-cyclohexanédione (IV) est stable dans les mêmes conditions.



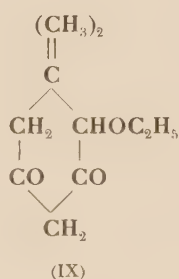
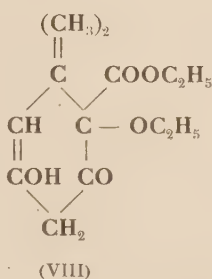
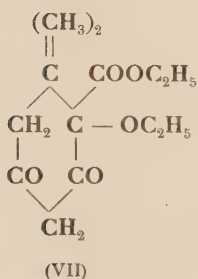
Ces résultats étant bien connus, j'ai réalisé de la même façon la condensation de l'éther éthoxy-malonique sodé avec l'oxyde de mésityle. La réaction peut s'écrire :



Le sodium d'une part, et le reste -- C(OC₂H₅)(COOC₂H₅)₂ d'autre part, se fixent aux deux extrémités de la double liaison conjuguée $\text{O} - \text{C} = \text{CH} - \text{C} -$; le composé d'addition (V) qui en résulte se cyclise immédiatement

avec élimination d'une molécule d'alcool pour donner le dérivé sodé (VI).

En décomposant (VI) par un acide, on obtient l'éther éthoxy-diméthyl-résorcilique, qui peut prendre la forme dicétonique (VII) ou la forme céto-énolique (VIII); en particulier, c'est la forme (VIII) qui réagit sur la semi-carbazide et on obtient la mono-semi-carbazone de l'éther céto-énolique même en présence d'un excès de semi-carbazide.



Enfin, on obtient l'éthoxy-diméthyl-dihydorésorcine (IX) ou éthoxy-dimédone (qui peut être considérée comme dérivant de l'oxy-hydroquinone) en saponifiant l'éther (VIII); l'acide obtenu se décarboxyle pendant la saponification.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour réaliser la condensation, on prépare une molécule de dérivé sodé de l'éther éthoxy-malonique en suspension dans un solvant et on y ajoute 1,1 mol. d'oxyde de mésityle fraîchement redistillé. Quand la réaction est terminée, on libère l'éther cétonique en ajoutant une molécule d'acide chlorhydrique dans la préparation. La solution obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau et l'éther cétonique est isolé par fractionnement. J'ai fait quatre opérations successives pour essayer d'obtenir un bon rendement :

1^{re} opération. — Solvant : alcool absolu ; la préparation a bouilli à reflux pendant six heures ; rendement de la réaction : 46 %.

2^e opération. — Solvant : huit parties de toluène pour deux parties d'alcool absolu ; la préparation est restée deux mois à la température ordinaire, puis l'alcool a été chassé par distillation ; rendement : 50 %.

3^e opération. — Même solvant que dans le cas précédent ; la préparation est restée quinze jours à la température ordinaire puis elle a été chauffée pendant huit jours à 50° ; rendement : 50 %.

4^e opération. — Solvant : éther ; la condensation ne s'est pas faite.

Il semble donc qu'on ne puisse pas dépasser le rendement de 50 %.

L'éther éthoxy-diméthyl-dihydrorésorcilique (VII) est très visqueux. Il a une couleur jaune d'or et bout à 126° sous 2 $\frac{m}{m}$. Il donne une mono-semi-carbazonne fondant à 236° au bloc Maquenne, après recristallisation dans l'alcool méthylique. Il se comporte donc vis-à-vis de la semi-carbazide comme s'il ne contenait, qu'une seule fonction cétone.

Analyse de la semi-carbazonne. Dosage de C et H :

Substance	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
276 mg	544 mg	169 mg	53,76 %	6,85 %
	Calculé pour C ₁₄ H ₂₃ O ₅ N ₃		53,67 %	7,34 %

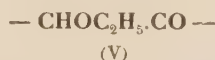
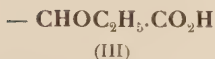
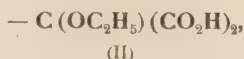
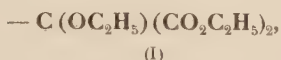
Dosage d'azote :

Substance	Azote	Température	Pression	N %
2,082 mg	0,239 $\frac{m}{m}$ ³	19°	759 $\frac{m}{m}$	13,40 %
	Calculé pour C ₁₄ H ₂₃ O ₅ N ₃			13,20 %

Saponification. — Elle se fait très difficilement ; pour obtenir une saponification à peu près complète, on fait bouillir pendant 12 heures un mélange de 80 g. de lessive de soude à 33 % avec 25 g. d'éther cétonique. L'éthoxy-dimédone obtenue bout à 111°-112° sous une pression de 2,5 $\frac{m}{m}$. Il cristallise et on le purifie en le dissolvant dans le benzène, puis en le faisant précipiter par addition d'éther de pétrole. Il fond à 85°5.

CONCLUSION

En résumé, l'emploi de l'éther éthoxy-malonique permet de préparer des séries nouvelles ou des corps nouveaux contenant, une ou plusieurs fois, l'un des groupements fonctionnels suivants :



Les éthers et des acides éthoxy-maloniques substitués qui contiennent les restes (I) et (II) sont inaccessibles par toute autre méthode de synthèse ; il en est de même des éthers et des acides tétracarboniques obtenus par condensation de l'éther éthoxy-malonique avec les dibromures. Ces séries n'étaient d'ailleurs pas connues (exception faite pour l'éther et l'acide méthyl-éthoxy-malonique préparé par Wislicenus).

La décarboxylation des acides éthoxy-maloniques substitués et des acides tétracarboniques conduit à une méthode de préparation des α éthoxyacides et des $\alpha\alpha'$ diéthoxydiacides. Les diéthoxy-acides de formule générale $\text{CO}_2\text{H.CHOC}_2\text{H}_5\text{R''.CHOC}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ n'étaient pas connus ; quant aux éthoxyacides $\text{R.CHOC}_2\text{H}_5\text{.CO}_2\text{H}$, on ne savait les préparer que dans le cas très particulier où le radical R est un alcoyle saturé. Plus généralement, on peut réaliser la synthèse d'une molécule $\text{A.CHOC}_2\text{H}_5\text{.CO}_2\text{H}$ dans laquelle A est un radical contenant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, à condition que l'on puisse préparer un dérivé métallique A.Me ou un dérivé halogéné A.X , dans lesquels le métal ou l'halogène soient suffisamment mobiles ; comme exemple de ces réactions j'ai donné

la préparation de l'acétal de l'éther mésoxalique au moyen de l'éthylate de sodium C_2H_5ONa et la préparation des dérivés de l'acide diéthoxy-succinique à partir de l'éther éthoxy-malonique bromé $(CO_2C_2H_5)_2CHBr$.

La décomposition thermique des α éthoxy-acides, conduit à une méthode générale de préparation des aldéhydes. Cependant, il faut remarquer que cette méthode ne s'applique pratiquement que sous deux conditions :

1° L'aldéhyde à préparer ne doit pas être trop sensible à l'action de la chaleur ;

2° L'éthoxy-acide doit avoir un poids moléculaire suffisamment élevé pour que sa température d'ébullition sous la pression atmosphérique soit supérieure à 260° .

J'ai rapproché cette méthode de synthèse d'aldéhydes de celles de MM. Blaise, Le Sueur et Bagard ; elle en diffère toutefois par le point suivant : les auteurs précédents partent toujours d'un acide en C_n pour aboutir à un aldéhyde en C_{n-1} tandis que la synthèse éthoxy-malonique permet d'obtenir un aldéhyde en C_{n+1} à partir d'un dérivé halogéné en C_n ; cette opération ne pouvait être réalisée jusque-là que par l'action des magnésiens sur les dérivés de l'acide formique (éther formique, éther orthoformique et dialcoyl-formiamides).

Enfin, nous avons vu dans le chapitre V que l'éther éthoxy-malonique se condense assez bien sur les cétones $\alpha\beta$ éthyléniques pour donner des corps contenant le reste divalent (V). Les dérivés de l'oxyhydroquinone ainsi obtenus ne pourraient que très difficilement être préparés par d'autres méthodes.

Je crois avoir montré, par ces nombreux exemples, que l'éther éthoxy-malonique est aussi stable et aussi facile à manier que l'éther malonique ordinaire et qu'il constitue, par conséquent, un précieux élément de synthèse. Les seules difficultés qui paraissent s'opposer à son emploi sont celles qui viennent de sa préparation ; cependant, le mode opératoire que j'ai donné le rend suffisamment accessible.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) CONRAD et GUTHZEIT, *Annalen*, t. 214, p. 76 (1882).
- (²) WISLICENUS et SCHEIDT, *Ber* t. 24, p. 432 (1891).
- (³) WISLICENUS et MUNZESHEIMER, *Ber* t. 31, p. 552 (1898).
- (⁴) BOUIS, *An. de Ch.* (10), t. 10, p. 113 (1928).
- (⁵) GRIMAUUX, *Comptes rendus* t. 70, p. 1.364 (1870).
- (⁶) ATKINSON et THORPE, *J. Ch. Soc. London*, t. 91, p. 1.697 (1907).
- (⁷) BARBOT, *Bull. Soc. Chim.* (4^e série), t. 42, p. 1.320 (1930).
- (⁸) DARZENS, *Comptes rendus* t. 152, p. 1.314 (1911).
- (⁹) CERCHEZ, *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 1381 (1930).
- (¹⁰) BLAISE et PICARD, *Comptes rendus*, t. 152, p. 961 (1911).
- (¹¹) PURDIE et PITKEATLY, *J. Chem. Soc. London*, t. 75, p. 158 (1889).
- (¹²) PELOUZE, *Lieb. Annalen*, t. 53, p. 121 (1845).
- (¹³) LEY et POPOFF, *Annalen*, t. 174, p. 164 (1874).
- (¹⁴) GLUKSMANN, *Monat. He*, t. 10, p. 779 (1889).
et t. 12, p. 356 (1891).
- (¹⁵) LEY, *Monat. He*, t. 9, p. 143 (1888).
- (¹⁶) LIÉBIG, *Jahresberichte uber die Fortschritte für Chemic*,
p. 312 (1849).
- (¹⁷) LIÉBIG et BAEYER, *Ber*, t. 21, p. 2110 (1888).
- (¹⁸) BAEYER, *Ber*, t. 30, p. 1962 (1897).
- (¹⁹) LIÉBIG et BAEYER, *Ber*, t. 31, p. 2106 (1898).
- (²⁰) LIÉBIG, *Annalen*, t. 18, p. 321 (1898).
- (²¹) ERLÉNMEYER, *Zeit. f. chem.*, p. 343 (1868).
- (²²) ERLÉNMEYER, *Ber*, t. 13, p. 303 (1880).
- (²³) LE SUEUR, *J. Chem. Soc. London*, t. 85, p. 1827 (1904).
t. 87, p. 1888 (1905) et t. 91, p. 1365 (1907).
- (²⁴) BLAISE, *Comptes rendus*, t. 138, p. 697 (1904).
- (²⁵) BLAISE, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, pp. 354 et 483 (1904).
- (²⁶) BAGARD, *Bull. Soc. Chim.*, t. 1, pp. 307 et 346 (1907).
- (²⁷) LE SUEUR, *J. Chem. Soc. London*, t. 93, p. 716 (1908).
- (²⁸) G. DARZENS et A. LÉVY, *Comptes rendus*, t. 196, p. 348 (1933).
- (²⁹) G. DARZENS et M. MEYER, *Comptes rendus*, t. 196, p. 489 (1933).
- (³⁰) V. BRAUN et KRUBER, *Berichte*, t. 45, p. 398 (1912).
- (³¹) CHUIT et BOLLE, *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 200 (1924).
- (³²) BERT, *Comptes rendus*, t. 186, p. 699 (1928).
- (³³) SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus*, t. 139, p. 344 (1904).
- (³⁴) BOUVEAULT, *Comptes rendus*, t. 137, p. 989 (1903).
- (³⁵) DARZENS et LEFÉBURE, *Comptes rendus*, t. 142, p. 714 (1906).
- (³⁶) TIFFENEAU et DAUDEL, *Comptes rendus*, t. 147, p. 679 (1908).
- (³⁷) WOLH et SCHWEITZER, *Ber*, t. 39, p. 897 (1906).
- (³⁸) VORLANDER, *Annalen*, t. 294, p. 300 (1897).
- (³⁹) CROSSLEY, *J. Chem. Soc. London*, t. 75, p. 773 (1889).
- (⁴⁰) KOMPPA, *Ber*, t. 32, p. 1442 (1889).
- (⁴¹) CROSSLEY, *J. Chem. Soc. London*, t. 81, p. 677 (1902).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Contribution à l'étude des synthèses quinoleïques

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 juillet 1937.

*Le Doyen
de l'Académie des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

